



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ**

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

**ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ**

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

**INTERAKCE POMALÝCH ELEKTRONŮ S GRAFENOVÝMI  
POLEM ŘÍZENÝMI TRANZISTORY**

INTERACTION OF LOW-ENERGY ELECTRONS WITH GRAPHENE FIELD EFFECT TRANSISTORS

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

MASTER'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**Bc. FILIP VYSOCKÝ**

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**doc. Ing. JAN ČECHAL, Ph.D.**

**BRNO 2019**



## **Abstrakt**

Tato diplomová práce se zaměřuje na přípravu grafenových polem řízených tranzistorů, charakterizaci jejich transportních vlastností v UHV podmínkách a popis vlivu svazku nízkoenergiových elektronů na transportní vlastnosti těchto přístrojů. Teoretická část práce pojednává o metodách výroby grafenu, jeho přenosu na cílový substrát a přípravě grafenových polem řízených tranzistorů. Dále jsou zde popsány modely dotování grafenu založené na elektrostatické interakci a osvitě svazkem fotonů nebo elektronů. Experimentální část práce je založena na přípravě grafenových polem řízených tranzistorů a popisu změn transportních vlastností těchto systémů vlivem dotování grafenových vrstev nízkoenergiovým svazkem elektronů v závislosti na energii a proudu svazku.

## **Summary**

This diploma thesis is focused on fabrication of graphene field-effect transistors, characterisation of their transport properties and investigation of low-energy electron beam influence on the properties under UHV conditions. The theoretical part of this work describes methods of graphene fabrication, procedures of graphene transfer onto the substrates and fabrication of graphene field-effect transistor. Furthermore, we explain model of graphene doping via electrostatic interaction and light and electron beam exposition. The experimental part of this work consist of manufacture of the graphene field-effect transistors employed to study the change of its transport properties that are induced by low-energy electron beam exposure.

## **Klíčová slova**

Grafen, CVD, FET, elektronový svazek, dotování, transportní vlastnosti

## **Keywords**

Graphene, CVD, FET, electron beam, doping, transport properties

VYSOCKÝ, F. *Interakce pomalých elektronů s grafenovými polem řízenými tranzistory*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2019. 57 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Jan Čechal, Ph.D..



# Zadání diplomové práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství  
Student: **Bc. Filip Vysocký**  
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství  
Studijní obor: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie  
Vedoucí práce: **doc. Ing. Jan Čechal, Ph.D.**  
Akademický rok: 2018/19

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

## Interakce pomalých elektronů s grafenovými polem řízenými tranzistory

### Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Typ a koncentrace nositelů náboje v grafenu mohou být řízeny externím elektrickým polem. Dotování grafenu může být rovněž indukováno rentgenovým zářením či elektronovým svazkem o nízké energii. Předchozí experimenty využívaly zařízení s 15 nm krycí vrstvou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , jejíž funkce zůstala neobjasněna. Cílem diplomové práce je experimentálně určit závislost dotování grafenu na energii a proudu elektronového svazku o velmi nízkých energiích (0–100 eV) na polem řízeném tranzistoru bez krycí vrstvy a v závislosti na tloušťce krycí vrstvy.

### Cíle diplomové práce:

- (1) Stručně popište dotování grafenu pomocí fotonů a elektronů.
- (2) Vyrobtě grafenové polem říditelné tranzistory a charakterizujte jejich transportní vlastnosti v UHV.
- (3) Kvantitativně popište vliv parametrů elektronového svazku na transportní vlastnosti.

### Seznam doporučené literatury:

PROCHÁZKA, P., MAREČEK, D., LIŠKOVÁ, Z., ČECHAL, J., ŠIKOLA, T. : X-ray induced electrostatic graphene doping via defect charging in gate dielectric, Sci. Rep. 7 (2017), 563.

STARÁ, V., PROCHÁZKA, P., MAREČEK, D., ŠIKOLA, T., ČECHAL, J. : Ambipolar Remote Graphene Doping by Low Energy Electron Beam Irradiation, Nanoscale 10 (2018), 17520.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2018/19

V Brně, dne

L. S.

---

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.  
ředitel ústavu

---

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.  
děkan fakulty

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci zpracoval samostatně pod vedením vedoucího práce, veškerá literatura a data použité v této práci jsou citována a uvedena v seznamu literatury.

Bc. Filip Vysocký





Na tomto místě bych rád poděkoval svému vedoucímu doc. Ing. Janu Čechalovi, Ph.D., za odborné vedení a cenné rady během vypracování této práce, dále děkuji Ing. Veronice Staré za vedení mé činnosti v laboratoři a trpělivost při zodpovídání mých dotazů. Děkuji Ing. Pavlu Procházkovi, Ph.D., za pomoc při výrobě a přenosu grafenu na substrát a rady při tvorbě programu k automatizaci měření. Nakonec bych rád poděkoval své rodině za podporu během studia a tvorby této práce.

Tato práce byla provedena za podpory výzkumné infrastruktury CEITEC Nano (ID LM2015041, MŠMT, 2016–2019), CEITEC Vysoké učení technické v Brně.

Bc. Filip Vysocký



# Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Grafen</b>	<b>5</b>
2.1	Struktura grafenu . . . . .	5
2.1.1	Krystalografie . . . . .	5
2.1.2	Pásová struktura . . . . .	6
2.2	Elektrické vlastnosti . . . . .	7
2.2.1	Drudeho model . . . . .	7
<b>3</b>	<b>Příprava grafenu</b>	<b>9</b>
3.1	Mechanická exfoliace grafitu . . . . .	9
3.2	Tepelný rozklad SiC . . . . .	9
3.3	Chemická depozice z plynné fáze . . . . .	10
3.3.1	CVD na měděných substrátech . . . . .	10
3.3.2	Přenos grafenu . . . . .	11
<b>4</b>	<b>Polem řízený tranzistor</b>	<b>15</b>
4.1	Grafenový polem ovládaný tranzistor . . . . .	16
4.2	GFET pro měření pohyblivosti nosičů náboje . . . . .	16
<b>5</b>	<b>Elektronový svazek</b>	<b>19</b>
5.1	Interakce elektronového svazku s materiálem . . . . .	19
5.2	Elektronová litografie . . . . .	20
<b>6</b>	<b>Model dotování grafenu</b>	<b>23</b>
6.1	Elektrostatické dotování . . . . .	23
6.2	Dotování grafenu adsorbáty . . . . .	24
6.3	Dotování elektromagnetickým zářením . . . . .	26
6.4	Dotování elektrony . . . . .	26
<b>7</b>	<b>Zprostředkování měření</b>	<b>29</b>
7.1	Program k ovládání zdroje Keysight 2912B . . . . .	29
7.2	Použitá aparatura . . . . .	29
<b>8</b>	<b>Příprava GFET tranzistoru</b>	<b>33</b>
8.1	Příprava kontaktů elektronovou litografií . . . . .	33
8.2	Výroba grafenu a přenos na substrát . . . . .	34
8.3	Depozice krycí vrstvy . . . . .	35
<b>9</b>	<b>Výsledky měření</b>	<b>37</b>
9.1	Mobilita nosičů náboje . . . . .	38
9.2	Vliv energie elektronového svazku . . . . .	39
9.3	Vliv proudu elektronového svazku . . . . .	41
9.3.1	Vliv počátečního dotování . . . . .	41
9.4	Hystereze . . . . .	44

## *OBSAH*

9.5	Vliv hradlového napětí na dotování grafenu . . . . .	46
9.6	Záporné dotování . . . . .	46
9.6.1	Kladné dotování . . . . .	48
<b>10</b>	<b>Závěr</b>	<b>51</b>
<b>11</b>	<b>Seznam použitých zkratek a symbolů</b>	<b>57</b>

# 1. Úvod

S příchodem informačních technologií došlo bezesporu ke zrychlení vývoje nejen v rámci vědy a techniky, ale ve všech oblastech lidského snažení. Současně tyto informační technologie patří k nejrychleji vyvíjejícím se odvětvím – podle Mooreova zákona platí, že přibližně každé dva roky je počet tranzistorů v integrovaných obvodech zdvojnásoben. K udržení tohoto trendu je třeba neustále hledat nové technologické postupy a nové materiály k dalšímu vylepšení. Grafen je jedním z materiálů s velkým potenciálem uplatnění, a to nejen v rámci polovodičové techniky. Vzhledem ke svým výjimečným vlastnostem okamžitě po svém objevu získal vědeckou pozornost, které se těší dodnes.

Dotování, neboli zavedení přídavných nosičů náboje do polovodiče za účelem pozměnění jeho elektrických vlastností, je základním postupem při výrobě logických obvodů. Obvykle je realizováno zavedením atomů jiného prvku do mřížky polovodiče, což vede k permanentní změně vlastností polovodiče a obecně jej nelze vrátit do původního stavu. V případě grafenu je situace podobná, lze jej dotovat adsorbci atomů na jeho povrch, což může mít negativní vliv na jeho vlastnosti. Nedávno byly zveřejněny práce o dálkovém dotování grafenu osvitelným nebo elektronovým svazkem. Tento typ dotování je na rozdíl od dříve popsaneho způsobu nedestruktivní a reverzibilní proces.

V této práci je studován proces dotování grafenových polem řízených tranzistorů, zejména vliv dotování svazkem pomalých elektronů. Za účelem zkoumání tohoto jevu byly zhotoveny jednoduché grafenové tranzistory využitím grafenu vyrobeného pomocí chemické depozice z plynné fáze, jenž byl poté pokryt pasivační vrstvou  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o tloušťce několika nanometrů. Měření byla realizována za ultravakuových podmínek. Ke kontrole měření byla vytvořena aplikace ovládaná skrze uživatelské rozhraní. Byl naměřen vliv parametrů elektronového svazku, tedy energie a proudu elektronů, doby osvitu a hradlového napětí na dotování grafenu. Vhodnou volbou těchto parametrů pak bylo docíleno různé míry kladného i záporného dotování. Při měření závislosti odporu grafenové vrstvy na hradlovém napětí během ozařování byl pozorován výrazný hysterezní efekt, kterým se tato práce dále zabývá.

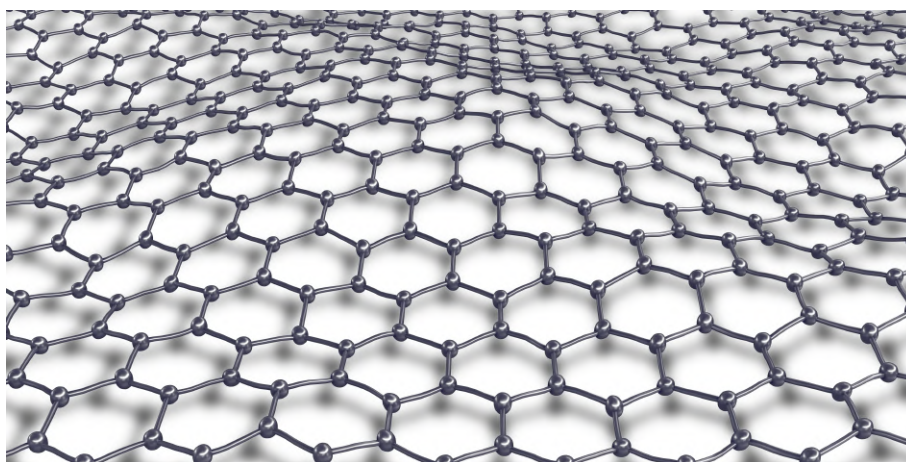


## 2. Grafen

Grafen je materiál tvořený jedinou vrstvou atomů uhlíku uspořádaných v hexagonální mřížce, viz obr. 2.1. Grafen byl objeven v roce 2004 dvojicí A. Geimem a K. Novoselovem, za což byli v roce 2010 oceněni Nobelovou cenou [1]. Objev grafenu odstartoval výzkum 2D krystalů jako takových, jenž vedl k objevu řady dalších 2D materiálů, jako hBN apod. Díky svým výjimečným vlastnostem se grafen jeví jako slibný kandidát k praktickému uplatnění v celé řadě oborů a je předmětem vědeckého bádání dodnes.

Z mechanického hlediska se jedná o jeden z nejpevnějších známých materiálů, modul pružnosti v tahu grafenu odpovídá 1 TPa [2]. Jelikož se jedná o 2D krystal, grafen je také velmi lehký s hustotou  $0.77 \text{ mg/m}^2$ .

Grafen je často označován jako polovodič s nulovou šířkou zakázaného pásu. Vykazuje vysokou pohyblivost nosičů náboje, cca  $200\,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  za pokojové teploty [3]. Za určitých speciálních podmínek může být dokonce supravodivý [4].



Obrázek 2.1: Schematické zobrazení grafenu. Na obrázku lze pozorovat zvlnění grafenové vrstvy, což je ve skutečnosti běžný jev. Převzato z [5].

### 2.1. Struktura grafenu

Výjimečné vlastnosti grafenu jsou dány jeho strukturou. Jednotlivé atomy zaujímají  $sp^2$  hybridizaci, tedy každý atom uhlíku disponuje celkem čtyřmi valenčními elektrony. Tři valenční elektrony se podílí na vazbě  $\sigma$  a zbylý elektron vytváří vazbu  $\pi$ .

Elektrony  $\sigma$  přísluší orbitalům, jež se nachází v jedné rovině a jsou vzájemně posunuty o  $120^\circ$ . Právě tyto elektrony se podílí na vazbách mezi jednotlivými atomy v grafenové vrstvě, což je příčinou hexagonální mřížky grafenu. Elektrony  $\pi$  se nachází v orbitalech, které jsou vůči rovině orbitalů  $\sigma$  elektronů natočeny kolmo.

#### 2.1.1. Krystalografie

Grafenovou strukturu lze popsat užitím dvou hexagonálních podmříží, jež jsou zakresleny v obrázku 2.2 a). Mřížové vektory určující tuto mřížku lze zapsat ve tvaru [6]:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} (3, \sqrt{3}), \quad (2.1)$$

## 2.1. STRUKTURA GRAFENU

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2} (3, -\sqrt{3}), \quad (2.2)$$

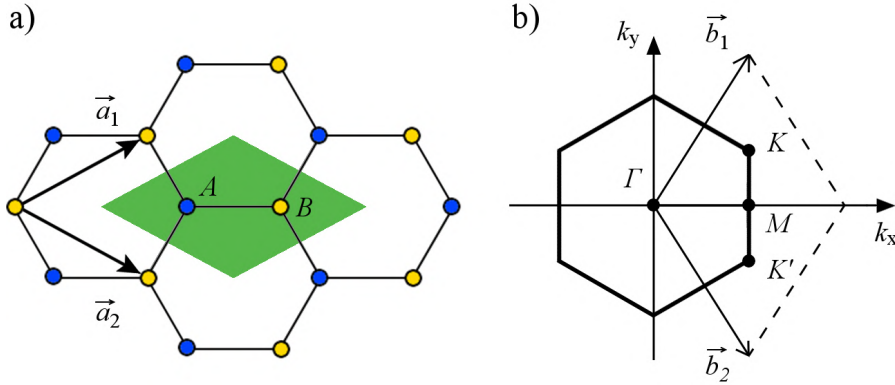
kde  $a \approx 1.42 \text{ \AA}$  je vzdálenost mezi jednotlivými uhlíkovými atomy. Tyto vektory pak tvoří Wigner-Seitzovu primitivní buňku. Ta obsahuje dva uhlíkové atomy, kde každý přísluší do jiné podmřížky. Opakováním Wigner-Seitzovy buňky pak lze popsat celý krystal grafenu.

Vektory reciproké mřížky jsou pak následujícího tvaru [6]:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a} (1, \sqrt{3}), \quad (2.3)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a} (1, -\sqrt{3}). \quad (2.4)$$

První Brillouinova zóna grafenu je ve tvaru šestiúhelníku, v jehož vrcholech se nachází body vysoké symetrie  $\Gamma$ ,  $M$ ,  $K$  a  $K'$ , viz obrázek 2.2 b). Body  $\Gamma$  a  $M$  představují střed první Brillouinovy zóny, resp. střed strany této zóny. Body  $K$  a  $K'$  jsou často označovány jako Diracovy body, kde dochází k dotyku valenčního a vodivostního pásu.



Obrázek 2.2: Na obrázku a) je vidět mřížka grafenu se zaznačenými mřížovými vektory  $\vec{a}_1, \vec{a}_2$ . Zeleně je vyznačena Wigner-Seitzova primitivní buňka obsahující uhlíkové atomy A a B, každý přísluší do jiné podmřížky. V obrázku b) je zakreslena první Brillouinova zóna s význačnými body  $\Gamma, K, K', M$  a s vektory reciproké mřížky  $\vec{b}_1, \vec{b}_2$ . Převzato z [6].

### 2.1.2. Pásová struktura

Pásovou strukturu grafenu lze vyjádřit použitím tzv. modelu těsné vazby (Tight binding model), což dá výsledek [6]:

$$E_{\pm}(\vec{k}) = \pm t \sqrt{3 + f(\vec{k})} - t' f(\vec{k}), \quad (2.5)$$

kde  $\vec{k}$  je vlnový vektor,  $t \approx 2.88 \text{ eV}$  je energie přechodu elektronu k nejbližšímu sousednímu atomu (přechod mezi dvěma podmřížkami) a  $t'$  je pak energie přechodu elektronu k druhému nejbližšímu sousednímu atomu (přechod v rámci stejné podmřížky). Funkce  $f(\vec{k})$  je dána vztahem:

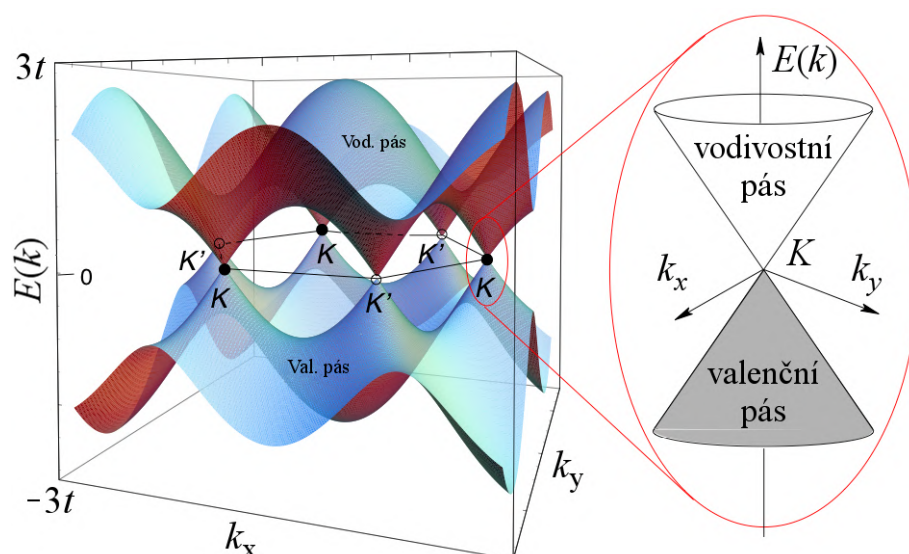
$$f(\vec{k}) = 2 \cos(\sqrt{3} k_y a) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2} k_y a\right) \cos\left(\frac{3}{2} k_x a\right). \quad (2.6)$$



Znaménka  $\pm$  odpovídají vodivostnímu a valenčnímu pásu. Spektrum je symetrické, pokud  $t' = 0$ . Pásovou strukturu grafenu můžeme vidět v grafu na obrázku 2.3. Vlevo je zakreslena disperzní relace pro vlnové vektory  $k_x, k_y$ . V blízkosti Diracových bodů pak disperzní relace přejde na vztah [7]:

$$E(\vec{k}) = \hbar v_F |\vec{k}|, \quad (2.7)$$

kde  $v_F \approx 10^6 \text{ ms}^{-1}$  je Fermiho rychlost. Tato závislost je lineární, vytváří strukturu označovanou jako Diracův kužel, viz obrázek 2.3 vpravo. Tento typ závislosti je výjimečný, neboť materiály obvykle vykazují závislost kvadratickou. Linearita této závislosti vede k nulové efektivní hmotnosti nosičů náboje v grafenu, což je příčinou jejich vysoké pohyblivosti. Nosiče náboje v grafenu lze považovat za relativistické částice. Existuje tu podobnost s fotony, které také vykazují lineární disperzní závislost, Fermiho rychlost  $v_F$  nosičů náboje je zde ekvivalentem rychlosti světla [7].



Obrázek 2.3: Pásová struktura grafenu. Vlevo je zobrazena disperzní závislost grafenu v blízkém okolí Brillouinovy zóny. Svrchní plocha představuje vodivostní pás, spodní plocha představuje valenční pás. Vpravo je zobrazen detail disperzní závislosti v blízkosti Diracova bodu, tzv. Diracův kužel. Převzato z [8].

## 2.2. Elektrické vlastnosti

Pásová struktura grafenu určuje jeho elektrické vlastnosti. Diracův kužel představuje energie povolených stavů elektronů v grafenu, spodní kužel zahrnuje stavy elektronů ve valenčním pásu, vrchní kužel pak zahrnuje stavy elektronů ve vodivostním pásu. Průnik vodivostního a valenčního pásu tvoří právě Diracův bod, proto se hovoří o grafenu jako o polovodiči s nulovou šířkou zakázaného pásu.

### 2.2.1. Drudeho model

K odvození pohyblivosti nosičů náboje v grafenu lze použít Drudeho model. Ten předpokládá, že nosiče náboje, tedy elektrony nebo díry, se pohybují podobně jako částice

## 2.2. ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI

plynu mezi stacionárními ionty, od kterých se náhodně odráží. Pohybová rovnice tedy musí obsahovat členy odpovídající Lorentzově síle, tedy příspěvek elektrického a magnetického pole. Poté zde musí vystupovat člen, který zohlední srážky nosičů náboje s ionty materiálu. Tento jev lze popsat využitím relaxační doby  $\tau$ , která určuje průměrnou dobu mezi jednotlivými srážkami. Pohybová rovnice poté nabude tvaru:

$$m \frac{d}{dt} \vec{p} = e \left( \vec{E} + \frac{\vec{p} \times \vec{B}}{m} \right) - \frac{\vec{p}}{\tau}, \quad (2.8)$$

kde  $m$  je hmotnost nosiče náboje,  $e$  elementární náboj,  $\vec{E}$  intenzita elektrického pole,  $\vec{B}$  indukce magnetického pole. Zanedbejme působení magnetického pole a předpokládejme ustálený stav, kdy se nosiče náboje pohybují rovnoměrným pohybem bez zrychlení. Potom lze z pohybové rovnice vyjádřit rychlost nosičů náboje  $\vec{v}$ , kterou použijeme k odvození hustoty proudu  $\vec{j}$  podle definice:

$$\vec{j} = ne\vec{v} = \frac{ne^2\tau}{m} \vec{E}. \quad (2.9)$$

Vodivost pak můžeme odvodit pomocí Ohmova zákona  $\vec{j} = \sigma \vec{E}$ :

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}. \quad (2.10)$$

Pohyblivost nosičů náboje je definována jako součin náboje  $e$  a relaxační doby materiálu  $\tau$  podělený efektivní hmotností nosiče náboje  $m^*$ :

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*}. \quad (2.11)$$

Rovnici pro vodivost grafenové vrstvy poté můžeme zapsat v následujícím tvaru:

$$\sigma = ne\mu. \quad (2.12)$$

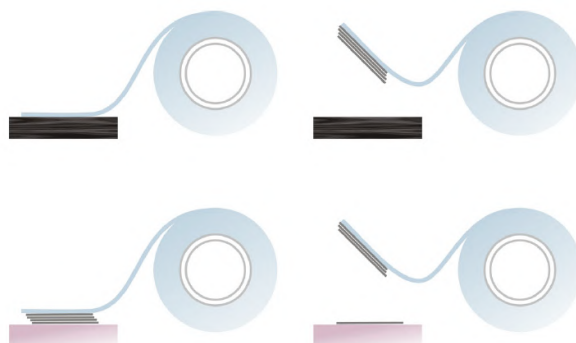
## 3. Příprava grafenu

Od objevu grafenu bylo nalezena celá řada způsobů, jak jej připravit. Ukázalo se, že grafen jako takový není příliš náročné vyrobit, např. exfoliací pomocí lepicí pásky. Nicméně levný a účinný způsob výroby grafenových vrstev o rozloze řádově větší než  $\text{cm}^2$  s co nejmenším počtem strukturních poruch stále ještě nebyl objeven.

### 3.1. Mechanická exfoliace grafitu

Jednotlivé roviny uhlíku v grafitu jsou navzájem vázány pouze slabými Van der Waalsovými vazbami. Narušením těchto vazeb lze připravit grafen o jedné či několika vrstvách.

Nejznámějším způsobem, jak připravit grafen je zmíněná metoda využívající lepicí pásky ("scotch-tape method"), viz obrázek 3.1. Právě tuto metodu použili A. Geim a K. Novoselov při objevu grafenu. Její princip je, jak naznačuje její název, velmi jednoduchý. Spočívá v opakovaném přikládání a odnímání lepicí pásky na monokrystal grafitu. Takto lze z grafitu odebrat vrstvy grafenu. Lepicí páska s odstěpenými krystalky grafenu je pak mechanicky přitlačena na požadovaný substrát, ke kterému tyto krystalky přilnou a setrvají zde i po odnětí lepicí pásky [1].



Obrázek 3.1: Schematické zobrazení metody přípravy grafenu využívající lepicí pásky. Převzato z [1]

Dalším ze způsobů může být např. exfoliace v kapalně fázi [9]. Tato metoda spočívá v přerušení Van der Waalsových vazeb ve vhodném rozpouštědle. Jednotlivé grafitové a grafenové vrstvy jsou odděleny působením ultrazvuku. Grafen o jedné či několika vrstvách je pak od grafitových krystalků oddělen pomocí odstředivých sil v centrifuze.

Použitím metod využívajících exfoliaci grafitu lze zpravidla vytvořit velmi kvalitní grafenové vrstvy o rozloze řádově  $1 \mu\text{m}$ . Velkou nevýhodou těchto metod je malá rozloha připravených grafenových vrstev a velmi nízká opakovatelnost. Počet vrstev, velikost a tvar grafenových krystalů je v podstatě náhodná. Ovšem pro laboratorní účely jsou takto připravené grafenové krystaly naprosto postačující.

### 3.2. Tepelný rozklad SiC

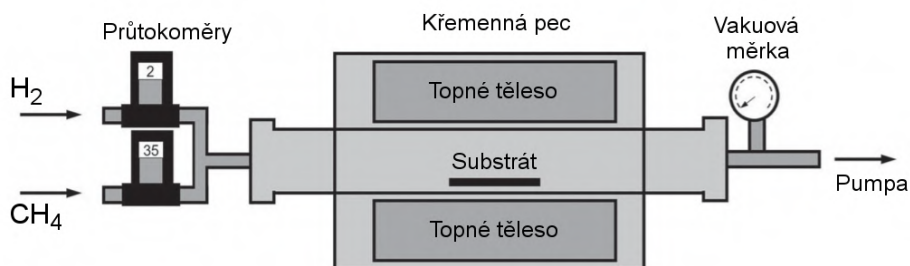
Grafen lze připravit žíháním krystalů SiC za vysokých teplot, obvykle  $1400\text{--}1600^\circ\text{C}$ . V takovém případě dojde na povrchu k odpaření křemíkových atomů, přičemž zbývající uhlíkové atomy se přeskupí do struktury grafenu.

### 3.3. CHEMICKÁ DEPOZICE Z PLYNNÉ FÁZE

Grafen připravený touto metodou je zpravidla nižší kvality, velikost grafenových zrn obvykle nepřesahuje řádově desetiny mikrometru [10]. Nicméně tato metoda umožní připravit relativně rovné vrstvy bez velkých topografických skoků, což je vhodné pro měření užitím rastrovacího tunelového mikroskopu (STM) nebo mikroskopu atomárních sil (AFM), které rovný povrch vyžadují. Dále odpadne nutnost přenést grafen na nevodivý substrát, jelikož SiC je sám již nevodivý.

### 3.3. Chemická depozice z plynné fáze

Chemická depozice z plynné fáze (CVD) je metoda často využívaná v různých odvětvích průmyslu. Umožňuje vytvořit tenké vrstvy materiálu o velké rozloze na povrchu substrátů. Princip této metody spočívá v tepelné nestabilitě zpravidla organických plynů označovaných jako prekursory. Ty jsou vháněny do reakční komory, ve které je umístěn katalyzátor zahřátý na požadovanou teplotu, viz obrázek 3.2. Vlivem zvýšené teploty dojde k rozkladu prekursoru na povrchu katalyzátoru, na který poté mohou adsorbovat vzniklé částice. Za optimálních podmínek daných například tokem prekursoru nebo tlakem v reakční komoře lze takto připravit tenké vrstvy. Tato metoda je velmi variabilní, je ji možné použít k výrobě tenkých vrstev řady různých materiálů, mezi které patří také grafen.



Obrázek 3.2: Schematické zobrazení aparatury CVD v konfiguraci pro depozici za nízkého tlaku. Je tvořena křemennou trubicí, která slouží jako reakční komora. Zde je vložen substrát a při depozici je zde vháněn prekursor společně s dalšími plyny. Ohřev na vysoké teploty zajišťují topná tělesa obklopující křemennou trubicí. Převzato a upraveno z [11].

Pomocí metody CVD lze připravit polykrystalický grafen o jedné či několika vrstvách. Tyto vrstvy bývají zpravidla méně kvalitní než vrstvy připravené exfoliačními metodami, což je způsobeno přítomností strukturních defektů na hranicích jednotlivých grafenových zrn. Velkou výhodou této metody je ovšem možnost vytvářet grafenové vrstvy o libovolné rozloze.

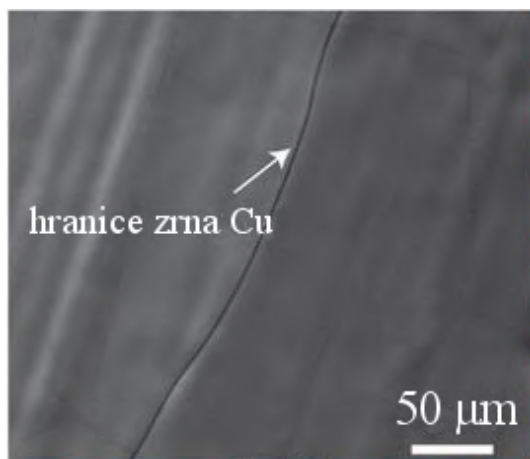
#### 3.3.1. CVD na měděných substrátech

Při výrobě grafenu metodou CVD se často jako katalyzátor využívá měď, obvykle ve formě válcovaných fólií o tloušťce 25  $\mu m$ . Měď má tu výhodu, že v porovnání s jinými kovy vykazuje nízkou rozpustnost uhlíku. Uhlík, který se během CVD procesu dostane do katalyzátoru difúzí, má poté při chladnutí tendenci precipitovat na povrchu, jelikož rozpustnost v kovech s teplotou klesá. Precipitovaný uhlík pak vytváří další vrstvy pod

již vzniklými, což má negativní vliv na kvalitu grafenových vrstev. Tento proces je však u mědi téměř potlačen [12].

Vlastnosti grafenových vrstev, jako velikost zrn, počet vrstev apod., závisí na podmínkách v CVD reaktoru, tedy na teplotě, tlaku, složení použitých plynů a na době žíhání, expozice a chlazení substrátu. Vliv na růst grafenu mají také vlastnosti substrátu, drsnost povrchu, přítomnost chemických nečistot, velikost zrn apod. [11].

Růst grafenu se zpravidla realizuje za sníženého tlaku, obvykle kolem  $10^{-1}$  Pa, a zvýšených teplot pohybujících se kolem  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  a větší. Jako prekursor je nejčastěji používán metan.



Obrázek 3.3: Jednovrstvý grafen na povrchu měděné fólie vyrobený metodou CVD. Šipka ukazuje hranici zrn mědi, grafenová vrstva je ovšem souvislá. Na obrázku lze vidět zvlnění grafenové vrstvy, které je zapříčiněno rozdílnou tepelnou roztažností mědi a grafenu. Snímáno SEM mikroskopem. Převzato z [13].

Kvalitu připravených grafenových vrstev pak určuje velikost zrn. Hranice mezi jednotlivými zrny vystupují jako strukturní defekty, na kterých dochází k rozptylu nosičů náboje, což má za důsledek snížení jejich pohyblivosti. Velikost grafenových zrn ovlivňuje hustota nukleace, jelikož jednotlivá zrna rostou od svých nukleačních zárodků do té doby, než narazí na sousední zrna. Po určitém čase zrna narostou tak, že vytvářejí souvislou vrstvu, jak je ukázáno na obrázku 3.3.

Hustotu nukleace grafenových zrn lze snížit různými způsoby. Nejpřímočařejším řešením je snížení toku prekursoru, expozice za vysokých teplot a použití substrátů s hladkým povrchem s nízkým obsahem nečistot a strukturních defektů. Dalším způsobem je přehnutí a přeložení okrajů fólie do tvaru balíčku. Takto se sníží parciální tlak metanu uvnitř balíčku, jelikož metan může pronikat dovnitř pouze difuzí. Dále se používají měděné fólie se zvýšeným obsahem kyslíku, jejichž užitím lze snížit nukleační hustotu grafenu více než o tři řády [15].

### 3.3.2. Přenos grafenu

Po depozici je třeba grafen přenést z katalyzátoru na vhodnější, nevodivý substrát. Existuje řada různých metod a přístupů, každá se svými specifiky, výhodami a nevýhodami.

### 3.3. CHEMICKÁ DEPOZICE Z PLYNNÉ FÁZE

#### Suchý přenos

Jedním ze způsobů, jak grafen přenést na cílový substrát je tzv. suchý přenos. Princip je založen na přitlačení polydimethylsiloxanového (PDMS) razítka na původní substrát s grafenovými vrstvami. PDMS je materiál, který se za běžných teplot chová jako elastická pevná látka, za vyšších teplot má však charakter viskózní kapaliny. Grafenové vrstvy přilnou k povrchu PDMS razítka, takže je lze oddělit od původního substrátu. Razítko je poté přitlačeno k povrchu cílového substrátu a zahřáto. Zahřátím ztrácí materiál PDMS své adhezivní vlastnosti a po odejmutí razítka grafenové vrstvy zůstanou na povrchu cílového substrátu. Postup je ukázán na obrázku 3.4.



Obrázek 3.4: Schematické znázornění metody suchého přenosu grafenu. Nejprve je PDMS razítko přitlačeno na povrch původního substrátu, na kterém jsou připravené grafenové vrstvy. Grafen přilne k PDMS razítku a lze jej tedy mechanicky odejmout z pův. substrátu. PDMS razítko je pak přiloženo k cílovému substrátu a zahřáto, čímž ztratí své adhezivní vlastnosti. Při odejmutí razítka grafen zůstává na povrchu cílového substrátu.

Tato metoda se obvykle používá pro přenos grafenu připraveného exfoliací, lze ji ovšem také použít k přenosu grafenu vyrobeného metodou CVD. Ovšem původní substrát je třeba odleptat předtím, než je grafen přenesen na cílový substrát [14].

#### Mokrý přenos

K přenosu grafenu se také často využívá tzv. mokrý přenos, viz obrázek 3.5. Na vrstvu grafen-měď je nanášena vrstva polymethylmethakrylátu (PMMA), měď je poté odleptána ve vhodném rozpouštědle, obvykle se jedná o vodný roztok  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . Grafen je pak společně s vrstvou PMMA opláchnut v deionizované vodě, aby byly odstraněny případné zbytky rozpouštědla, a přenesen na  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  substrát. Vrstva PMMA je následně odleptána v acetonu.

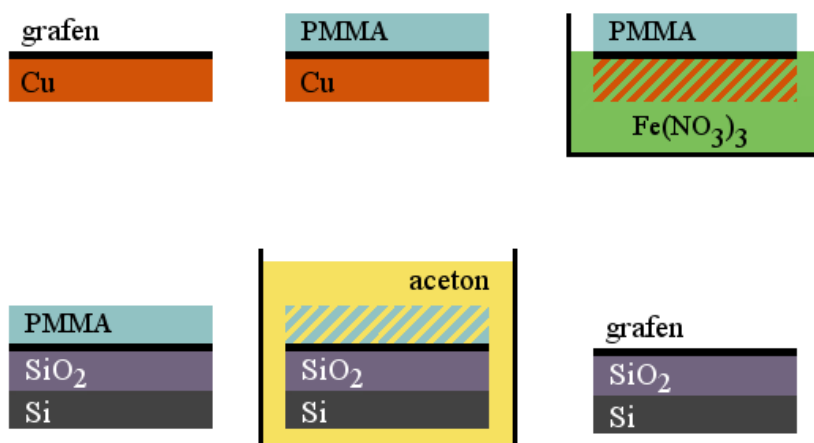
Tato metoda je principiálně a technologicky jednoduchá, ale může mít negativní vliv na kvalitu vrstev, což je způsobeno možnou kontaminací grafenu v leptací lázni, neúplným odleptáním mědi a krycí PMMA vrstvy nebo zachycením kapének vody mezi grafenem a cílovým substrátem [16].

#### Metoda roll-to-roll

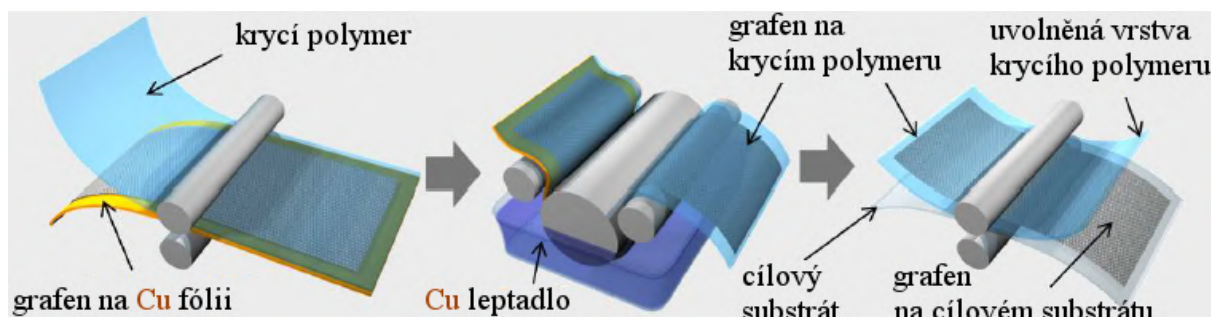
Při využití přístupu roll-to-roll lze pomocí mokrého přenosu vytvořit grafenové vrstvy o libovolné velikosti. Měděná fólie je srolována uvnitř CVD reakční komory. Poté co proběhne depozice grafenu, je měděná fólie vtažena do mechanismu, který zajistí všechny kroky potřebné k přenosu grafenu z mědi na cílový substrát, viz obrázek 3.6. Nejprve je k vrstvě měď-grafen připevněna vrstva krycího polymeru. Tento polymer současně plní i podpůrnou funkci, jakmile je v druhém kroku odleptána měděná vrstva. Poté je vrstva



polymeru s grafenem přitlačena k cílovému substrátu. Nakonec je třeba odstranit vrstvu polymeru. Často se používají speciální polymery, které při zahřátí ztrácí své adhezivní vlastnosti a uvolní se od cílového substrátu s vrstvou grafenu [17].



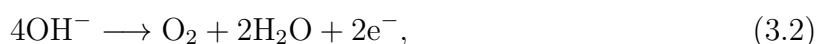
Obrázek 3.5: Schematické znázornění metody mokrého přenosu grafenu. Po depozici v CVD komoře je třeba na měděnou fólii s grafenem nanést vrstvu PMMA. Měď je poté odleptána ve vodném roztoku  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . Vrstva PMMA/grafen je pak přenesena na substrát  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . PMMA vrstva je nakonec odstraněna v acetonu.



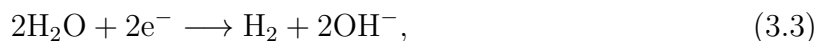
Obrázek 3.6: Schematické zobrazení roll-to-roll metody. Převzato z [17].

### Bublinková metoda

Tato metoda je založena na elektrochemické reakci mezi substrátem použitým při CVD výrobě a roztokem  $\text{NaOH}$ , postup je ukázán na obrázku 3.7. Nejprve je na grafen nanесena krycí vrstva PMMA, vzorek PMMA/grafen/substrát se pak ponoří do vodného roztoku  $\text{NaOH}$ . Dále je do roztoku vložena anoda, substrát s grafenem poté slouží jako katoda. Při elektrolýze vznikají na rozhraní mezi grafenem a substrátem bublinky  $\text{H}_2$ , které postupně uvolní grafenovou vrstvu ze substrátu. Proces je popsán chemickými rovnicemi:

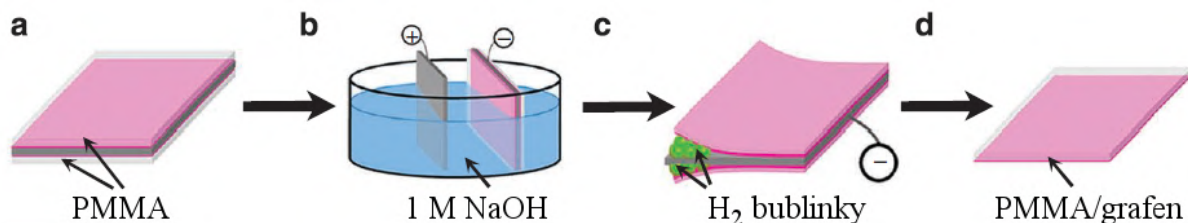


### 3.3. CHEMICKÁ DEPOZICE Z PLYNNÉ FÁZE



kde rovnice 3.1 představuje elektrolytickou reakci NaOH, rovnice 3.2 transfer náboje ze záporně nabitých iontů  $\text{OH}^-$  na katodu, rovnice 3.3 pak popisuje samotnou reakci na katodě.

Poté, co je grafenová vrstva společně s krycí vrstvou PMMA oddělena od původního substrátu, lze grafen přenést na libovolný substrát. Vrstvu PMMA pak lze odstranit v acetonu.



Obrázek 3.7: Schematické zobrazení postupu bublinkové metody. a) Na substrát s grafe-  
novými vrstvami připravenými CVD metodou je nanесena krycí vrstva PMMA. b) Tento  
celek je vložen do vodného roztoku NaOH, přičemž substrát slouží jako katoda. c) Při  
elektrolýze vznikají na rozhraní grafenu/substrátu vodíkové bublinky, které uvolní grafe-  
novou vrstvu od substrátu. d) Nakonec získáme grafen s krycí PMMA vrstvou, který lze  
snadno přenést na libovolný substrát. Převzato z [18].

Tato metoda má tu výhodu, že je v podstatě nedestruktivní: nedochází při ní k po-  
škození grafenových vrstev ani původního CVD substrátu. Substráty lze dokonce použít  
znova při výrobě grafenu pomocí metody CVD se srovnatelnými výsledky. Bublinková  
metoda dále umožňuje vyhnout se přítomnosti reziduí z původního substrátu, k čemuž  
dochází u mokré metody při leptání substrátu [18].

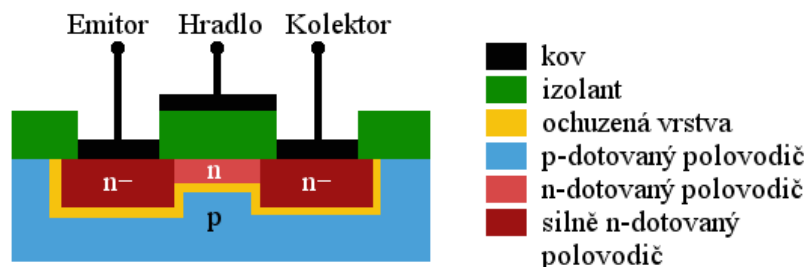


## 4. Polem řízený tranzistor

Tranzistor byl prvně sestaven v roce 1947, jeho objevitelé pak byli oceněni Nobelovou cenou v roce 1956 [19]. Objev tranzistoru umožnil tvorbu logických obvodů s vysokou úrovní integrace a způsobil velký rozvoj elektrotechniky.

Polem ovládaný tranzistor (FET) je součástka umožňující kontrolovat protékající elektrický proud v závislosti na přivedeném napětí, které vytváří elektrické pole. Lze jej klasifikovat jako unipolární tranzistor. Od bipolárních tranzistorů se liší v tom, že přenos náboje je uskutečňován pouze majoritními nosiči náboje.

FET tranzistor se skládá ze tří elektrod: emitor, hradlo a kolektor. Napětím, které je přivedeno na hradlo, lze zesílit či zeslabit proud protékající mezi emitorem a kolektorem. Při volbě vhodného napětí na hradle lze dosáhnout stavu, kdy je tranzistor uzavřen, tedy mezi emitorem a kolektorem neprotéká žádný proud. Stav, kdy protéká proud resp. neprotéká proud, pak tvoří logické stavy 1 resp. 0. Existuje celá řada typů konstrukcí FET tranzistorů, jeden z nejčastěji užívaných je typ MOSFET [20]. Je to zkratka pro "Metal Oxide Semiconductor FET", tedy FET tvořený kombinací kovu, jež tvoří kontakty elektrod, polovodiče a oxidu zastávajícího úlohu izolantu. Schéma konstrukčního řešení je znázorněno na obrázku 4.1.



Obrázek 4.1: Schematické zobrazení konstrukce MOSFET tranzistoru typu n.

Tělo MOSFET tranzistoru typu n je tvořeno slabě p-dotovaným polovodičem, ve kterém jsou dvě oblasti, které jsou silně n-dotovány. Tyto dvě oblasti tvoří emitor a kolektor tranzistoru, jež jsou spojeny tzv. kanálem tvořeným n-dotovaným polovodičem. Nad kanál mezi emitorem a kolektorem je umístěna hradlová elektroda tak, že je od zbytku tranzistoru izolována vrstvou nevodivého oxidu. Hraniční oblast p- a n-dotovaného polovodiče je označována jako ochuzená vrstva, kde nejsou dotováním přidány nosiče náboje. Tato vrstva se tedy chová jako izolant.

Pokud je na hradlo přivedeno napětí opačné k napětí mezi emitorem a kolektorem, nosiče náboje z kanálu jsou vytlačovány do oblasti p, což způsobí rozšíření ochuzené vrstvy na úkor kanálu a tím pádem i zvýšení odporu. Vhodnou volbou napětí na hradle lze docílit toho, že kanál je úplně nahrazen ochuzenou vrstvou a v tomto případě mezi emitorem a kolektorem neprotéká žádný proud [20].

Tento typ konstrukce má tu výhodu, že lze relativně snadno a levně zhotovit MOSFET tranzistor o malých rozměrech, např. litograficky. Při provozu FET tranzistorů vzniká v porovnání s bipolárními tranzistory malé Jouleovo teplo, což je způsobeno jejich vysokým vstupním odporem. To umožňuje jejich široké využití v integrované elektronice, při tvorbě logických obvodů, zesilovačů apod.

## 4.1. Grafenový polem ovládaný tranzistor

Polem ovládané tranzistory lze zhotovit také využitím grafenu (GFET). Grafen je velmi slibný materiál pro využití ve vysokofrekvenční elektronice, jelikož je zde vyžadována vysoká mobilita nosičů náboje v materiálu tranzistorů, a jak již bylo řečeno, grafen vykazuje výjimečně vysokou mobilitu nosičů náboje, a to i za pokojové teploty. Tranzistory na bázi grafenu tak mohou dosáhnout taktovací frekvence v řádu THz [21, 22].

Další velkou výhodou je tepelná a strukturní stabilita grafenu, který zůstává stabilní i když je zredukován na jediný uhlíkový hexagon [23], což umožňuje vyrobit tranzistory skutečně na sub-nanometrové úrovni.

Vzhledem k tomu, že grafen je polovodič s nulovou šířkou zakázaného pásu, u tranzistorů zhotovených z čistého grafenu nelze dosáhnout stavu vypnuto, resp. grafenovým tranzistorem bude stále procházet proud. Tato skutečnost vylučuje použitelnost čistého grafenu v logických obvodech. Velká část výzkumu v oblasti grafenu se proto zabývá hledáním způsobů, jak rozšířit jeho zakázaný pás a přitom zachovat jeho výjimečné vlastnosti.

Jedním ze způsobů je použití grafenu o více vrstvách. Pásová struktura dvojvrstvého grafenu má charakter Diracova kuželu se zaobleným vrcholem. Zakázaný pás dvojvrstvého grafenu lze pak rozšířit volbou vhodného substrátu nebo přípravou dvojvrstvy grafenu s Bernalovským překrytím [24, 25].

Dalším ze způsobů je příprava grafenových nano-proužků, změnou okrajových podmínek dojde ke změnám v pásové struktuře. Vhodnou volbou tloušťky a typu okrajů lze u nano-proužků dosáhnout vlastností izolantu [26]. Zakázaný pás grafenu lze rozšířit také změnou chemického charakteru, např. oxidací, nebo také hydrogenací [27, 28].

## 4.2. GFET pro měření pohyblivosti nosičů náboje

V této práci byly zhotoveny GFET tranzistory za účelem měření míry dotování a pohyblivosti nosičů náboje. Strukturu takových tranzistorů můžeme vidět na obrázku 4.2.

Přiložením hradlového napětí se vytvoří kapacitní vazba mezi grafenovou vrstvou a Si substrátem, kterou lze popsat pomocí vzorce pro deskový kondenzátor:

$$Q = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{d} V_g, \quad (4.1)$$

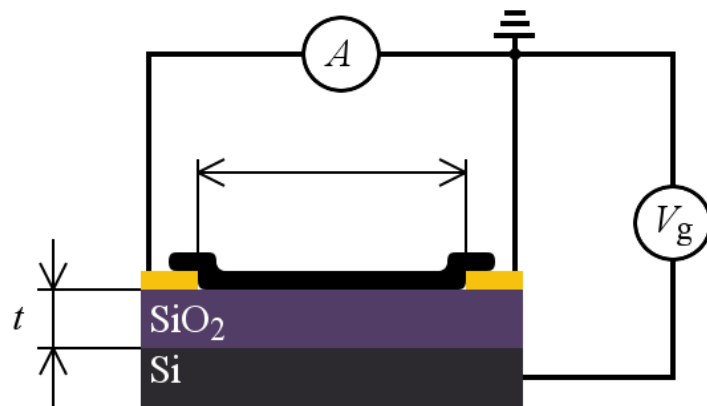
kde  $\epsilon_0$  je permitivita vakua,  $\epsilon_r$  je relativní permitivita, v tomto případě přísluší  $\text{SiO}_2$ .  $S$  je pak plocha grafenové vrstvy,  $d$  je tloušťka  $\text{SiO}_2$  vrstvy a  $V_g$  odpovídá hradlovému napětí.

Dále je třeba odvodit koncentraci nosičů náboje – vyjděme z definice pro koncentraci nosičů náboje v rovině a dosadíme rovnici 4.1:

$$n = \frac{N}{S} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{ed} V_g = \alpha V_g \quad (4.2)$$

kde  $N$  je počet nosičů náboje v rovině  $S$ . Jelikož náboj je dán počtem nabitých částic  $Q = eN$ , lze dosadit vztah 4.1. Takto odvozenou koncentraci nosičů náboje lze pak použít ve vztahu pro vodivost grafenové vrstvy 2.10:

$$\sigma = e\mu\alpha V_g. \quad (4.3)$$



Obrázek 4.2: Schematické zobrazení struktury GFET tranzistoru použitého pro měření odporu grafenové vrstvy v závislosti na hradlovém napětí k určení pohyblivosti nosičů náboje grafenové vrstvy. Pohyblivost nosičů náboje lze vyjádřit, pokud strukturu považujeme za deskový kondenzátor, kde grafenová a Si vrstva představují elektrody, SiO<sub>2</sub> dielektrikum kondenzátoru.



## 5. Elektronový svazek

V roce 1924 Louis de Broglie navrhl, že částice jako elektron mohou mít vlnovou délku a chovat se jako vlna–částice, podobně jako fotony [29]. Vlnová délka elektronu s kinetickou energií 1 eV pak dosahuje 1,23 nm, což je tisíckrát menší než vlnová délka fotonů z viditelného spektra. Tato představa otevřela možnosti využití elektronů a způsobila velký rozvoj částicové fyziky jako takové.

První prozařovací elektronový mikroskop (TEM) byl sestaven v roce 1931 dvojicí Ernst Ruska a Max Knoll, za což byla Ernstu Ruskovi v roce 1986 udělena Nobelova cena [30]. Jedná se o zobrazovací nástroj s vyšším rozlišením než u klasických světelných mikroskopů, neboť rozlišení optických přístrojů je nepřímo úměrné vlnové délce použitého záření. Podobně jako u světelné mikroskopie, kde je trajektorie fotonů upravována pomocí čoček, kde závisí na geometrii a indexu lomu materiálu, u elektronových mikroskopů je trajektorie elektronů ovládána pomocí elektrostatických, resp. magnetických čoček. Ovšem v porovnání se světelnou mikroskopií je elektronová mikroskopie zpravidla více problematická a nákladnější záležitost.

Dnešní elektronové mikroskopy dosahují prakticky atomárního rozlišení, u TEM je to  $\sim 0.2$  nm, rozlišení v případě moderních rastrovacích elektronových mikroskopů (SEM) dosahuje  $< 1$  nm.

### 5.1. Interakce elektronového svazku s materiály

V případě světelné mikroskopie se často uvažuje, že světlo projde vzorkem, aniž by s ním nějak interagovalo, resp. pozměnilo jeho vlastnosti. V případě elektronů dopadajících na materiál však nelze tuto interakci zanedbat.

Interakci el. svazku s materiály lze popsat dvěma efekty, a to pomocí pružného, resp. nepružného rozptylu elektronů na atomových jádrech daného materiálu. Pravděpodobnost nastání rozptylového jevu lze vyjádřit pomocí střední volné dráhy  $\lambda$  [31]:

$$\lambda = \frac{1}{N\sigma}. \quad (5.1)$$

Zde  $N$  představuje počet částic na jednotku objemu a veličina  $\sigma$  pak představuje účinný průřez, tedy oblast, ve které může dojít k rozptylu elektronu.

Pružným rozptylem pak rozumíme proces, při kterém dopadající elektron změní směr, nicméně jeho hybnost zůstane zachována. Je způsoben vlivem Coulombovské interakce mezi elektronem a jádrem, které vystupují jakožto objekty s elektrickým nábojem. Tento typ rozptylu bývá často označován jako Rutherfordův rozptyl. Pravděpodobnost  $p(\theta)$  rozptylu elektronu s energií  $E_0$  do úhlu  $\theta$  je uměrná [31]:

$$p(\theta) \propto \frac{1}{E_0^2 \sin^4(\theta)}. \quad (5.2)$$

Nepružný rozptyl je proces, při kterém dojde ke ztrátě části kinetické energie elektronu, která je předána elektronům či atomům daného materiálu. V rámci interakce elektronů s materiálem existuje mnoho mechanismů, kdy elektron předá část své energie.

K nepružnému rozptylu elektronu může dojít např. na fononech. Jedná se o kvazi-částice přenášející oscilace krystalické mříže materiálu. V případě rozptylu elektron přijde

## 5.2. ELEKTRONOVÁ LITOGRAFIE

o malou část své energie, zpravidla pohybující se kolem 1 eV. Nicméně tento typ rozptylu má relativně velkou střední volnou dráhu, pohybující se řádově v jednotkách  $\mu\text{m}$  [31].

K rozptylu elektronu může dojít také na plazmonech. Plazmony jsou podobné jako fonony kvazi-částice, které však představují oscilace volných elektronů materiálu. Dopadající elektron může excitovat plasmon, přičemž ztratí část své energie, řádově v jednotkách až desítkách eV. Střední volná dráha tohoto procesu je kratší, než v případě rozptylu na fononech, pohybuje se u většiny materiálů v řádu stovek nm. Jelikož tento proces nastává relativně často, jedná se o hlavní mechanismus ztráty energie primárních elektronů [31].

Primární elektrony mohou interagovat také přímo s elektrony příslušejícími atomům materiálu. Srážkou může dojít k excitaci elektronů materiálu, situace je však zpravidla rozdílná pro elektrony z různých slupek obalu atomů. Pokud je excitován elektron z vnější slupky, nastává jev zvaný katodoluminiscence, kdy při relaxaci excitovaného elektronu je emitován foton, který může být z viditelného spektra. V případě vybuzení elektronu z vnitřní slupky může dojít k emisi Augerova elektronu nebo charakteristického RTG záření. Primární elektron vyrazí elektron ze slupky, přičemž elektron ze stejné či energeticky vyšší slupky přijde na jeho místo a zároveň je emitováno záření, resp. Augerův elektron s vlnovou délkou [31]:

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E}, \quad (5.3)$$

kde  $h$  je Planckova konstanta,  $c$  je rychlost světla a  $\Delta E$  je rozdíl energií energiových hladin, na kterých proběhl přechod elektronu. Na tomto principu stojí spektroskopie Augerových elektronů (AES), resp. disperzní rentgenová spektroskopie (EDX). Primární elektrony mohou také emitovat brzdné záření v RTG spektru. K tomuto jevu přirozeně dochází při zpomalování elektronu při rozptylu na atomových jádrech. Toto záření má pak při EDX spektroskopii parazitní charakter a vystupuje jako pozadí.

Primární svazek elektronů může vyrazit elektrony z obalu atomů bez emise záření, resp. Augerových elektronů. Tyto vyražené elektrony jsou označovány jako sekundární elektrony, s kinetickou energií zhruba do 50 eV. V případě, že jsou vytvořeny v dostatečné blízkosti povrchu materiálu, tyto elektrony mohou materiál opustit. Úniková hloubka  $X_s$  je dána následujícím vzorcem [30]:

$$X_s = 50,4 \cdot \frac{E_p^{1,35}}{\sigma}. \quad (5.4)$$

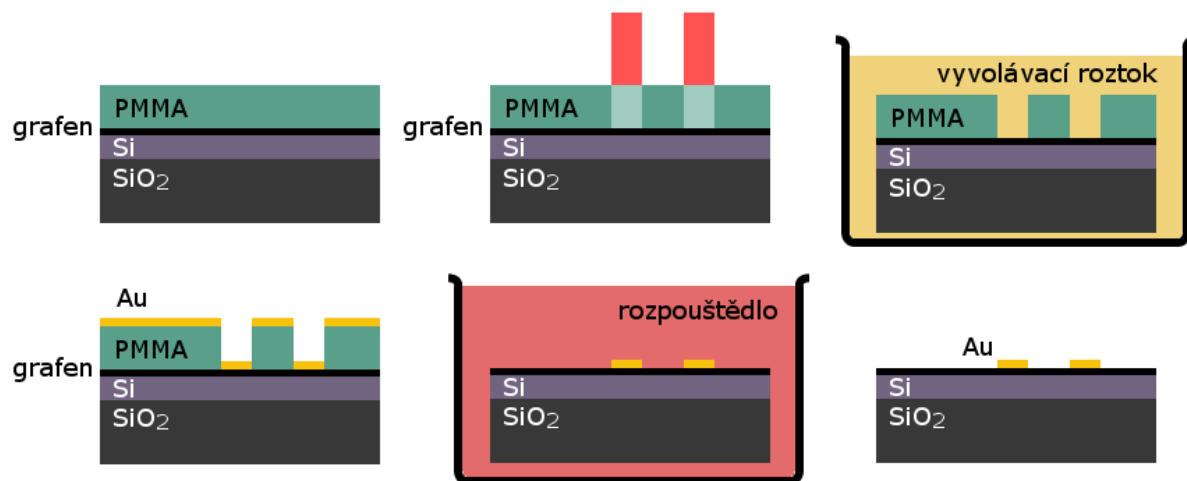
Zde  $E_p$  je energie primárního svazku dosazovaná v keV, a  $\sigma$  je hustota materiálu v jednotkách  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Úniková hloubka  $X_s$  zpravidla dosahuje hodnot  $\sim 2$  nm. Společně se zpětně odraženými elektrony, což jsou primární elektrony, které byly rozptýleny zpět mimo materiál, pak vytvářejí signál zobrazovaný v SEM.

Osvícením nevodivého vzorku elektronovým svazkem dochází k jeho nabíjení. Kladné nabíjení je způsobeno emisí sekundárních elektronů z materiálu, záporné pak absorpcí primárních elektronů materiálem.

## 5.2. Elektronová litografie

Elektronová litografie je výrobní metoda, která umožňuje vytvořit struktury na nanoskopické úrovni. Princip této metody spočívá v interakci elektronového svazku se speciálním materiálem, označovaným jako rezist. Při osvitu těchto látek el. svazkem dojde ke změně

jejich odolnosti ve speciálních organických rozpouštědlech. V případě, že po expozici el. svazkem dojde ke snížení odolnosti, mluvíme o pozitivních rezistech. Existují také rezisty, u kterých osvitel el. svazkem dojde naopak k posílení jejich odolnosti vůči rozpouštědlům. Tyto rezisty pak označujeme jako negativní. Proces elektronové litografie využívající pozitivního rezistu znázorněn na obrázku 5.1.



Obrázek 5.1: Schematické zobrazení procesu elektronové litografie. Nejprve je na vzorek nanášena vrstva pozitivního rezistu, v tomto případě PMMA. V dalším kroce jsou el. svazkem osvětleny oblasti rezistu, které mají být odstraněny. Dále je rezist vyvolán ve vyvolávacím roztoku k odstranění osvětlených oblastí. Poté je na vytvořenou strukturu naprášena vodivá vrstva zlata. Nakonec je zbylá vrstva rezistu společně s přebytečnou vrstvou zlata odstraněna ve vhodném rozpouštědle.

Rezist je na vzorky zpravidla nanášen pomocí rotačního nanášení, neboli spincoatingu. Na vzorek je nejprve nanášena kapka rezistu, která je vlivem odstředivých sil rozprostřena tak, že se vytvoří souvislá tenká vrstva. Volbou doby a rychlosti, resp. zrychlení rotace lze určit tloušťku připravené vrstvy. Rezist je poté třeba zpravidla za zvýšených teplot nechat vytvrdit. Vzorek s rezistem je pak vložen do elektronového mikroskopu, kde je el. svazkem osvětlena ta část vzorku, kde se má nacházet struktura.

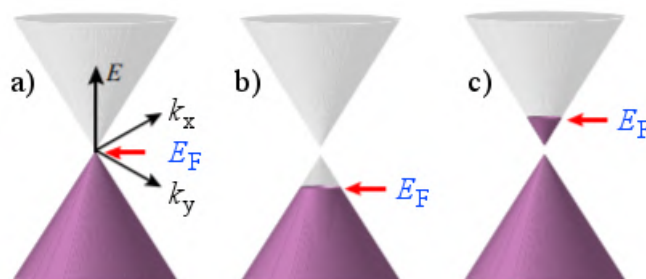
Poté je třeba rezist vyvolat ve vhodném rozpouštědle, které v případě, že byl použit pozitivní rezist odstraní části ozářené elektronovým svazkem. Resp. v případě negativního rezistu jsou odstraněny ty části, které elektronovým svazkem ozářené nebyly. Takto vznikne maska pro vytvoření struktur, např. pomocí iontového naprašování. Poté, co je struktura vytvořena, je třeba rezist odstranit. Rezist je ve vhodném rozpouštědle odleptán a odplaven spolu s nadbytečnými částmi naprášených vrstev.





## 6. Model dotování grafenu

Dotování je proces, při kterém jsou pozměněny elektrické vlastnosti polovodičových materiálů. Tento efekt je vyvolán zpravidla změnou koncentrace nosičů náboje v materiálu. Materiál může být dotován vícero způsoby, např. přivedením různých příměsí, kdy mluvíme o elektrochemickém dotování, nebo přítomností strukturních defektů [32].



Obrázek 6.1: Schematické zobrazení vlivu dotování na pásovou strukturu grafenu. Dotováním lze docílit posuvu Fermiho energie  $E_F$ . Na obrázku a) vidíme disperzní závislost pro čistý, nedotovaný krystal grafenu, na obrázku b) je zobrazen případ p-dotovaného grafenu. Obrázek c) pak ukazuje závislost n-dotovaného grafenu. Převzato z [33]

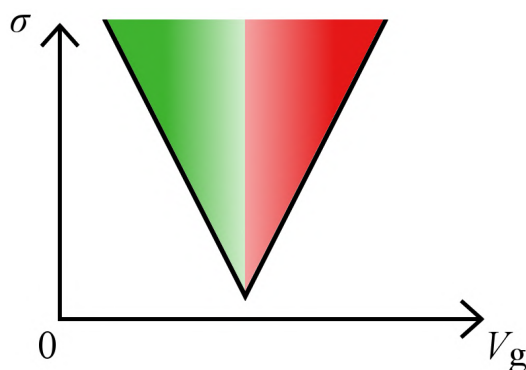
Z hlediska pásové struktury dotování vyvolává posuv Fermiho hladiny, která určuje obsazené elektronové stavy s nejvyšší energií. V případě grafenu můžeme efekt vidět na obrázku 6.1. Pokud se Fermiho energie nachází nad Diracovým bodem, grafen je dotován záporně a majoritními nosiči náboje jsou elektrony. V opačném případě jsou majoritními nosiči díry a grafen je dotován kladně. U dokonale čistého grafenového krystalu bez strukturních poruch se Fermiho energie nachází přesně v Diracově bodě. V takovém případě nejsou v grafenu žádné volné nosiče náboje a grafen vykazuje minimální vodivost.

### 6.1. Elektrostatické dotování

Přestože se nejedná o dotování v pravém slova smyslu, kdy jsou do materiálu přidávány příměši, přiložením napětí na hradlo lze měnit elektrické vlastnosti daného materiálu a dosáhnout tzv. elektrostatického dotování. Princip tohoto efektu spočívá v tvorbě kapacitní vazby mezi grafenovou vrstvou a hradlovou elektrodou GFET tranzistoru, které se v této konfiguraci chovají jako plošný kondenzátor. Nahromaděný náboj na hradlové elektrodě indukuje opačný náboj v grafenové vrstvě, což efektivně mění koncentraci elektronů, resp. děr v grafenu – tak jak je popsáno v kap. 4.1.

Na základě tohoto jevu můžeme určit pohyblivost nosičů náboje a úroveň dotování grafenové vrstvy GFET tranzistoru. Toho docílíme měřením závislosti vodivosti grafenové vrstvy na hradlovém napětí. Měřením grafenové vrstvy za ideálních podmínek obdržíme závislost ukázanou na obrázku 6.2. Minimum vodivosti představuje Diracův bod, v blízkosti tohoto extrému je závislost lineární. Z posunutí tohoto minima v ose  $V_g$  pak lze určit úroveň dotování grafenové vrstvy. V tomto případě se nachází v nule, jelikož měříme čistý a nedotovaný grafen. V případě kladně dotovaného grafenu by bylo minimum vodivosti posunuto do kladných hodnot  $V_g$ , resp. v případě záporně dotovaného grafenu

## 6.2. DOTOVÁNÍ GRAFENU ADSORBÁTY



Obrázek 6.2: Graf závislosti vodivosti na hradlovém napětí GFET tranzistoru zhotoveného z dokonale čistého grafenu bez defektů. Bod s minimální vodivostí odpovídá Diracově bodu. Zeleně je znázorněna oblast závislosti odpovídající děrové, červeně pak elektronové vodivosti. V případě, že by grafen byl záporně, resp. kladně dotován, celá závislost by byla vůči nule na ose  $V_g$  posunuta doleva, resp. doprava.

by minimum náleželo záporným hodnotám  $V_g$ . Takto lze dosáhnout dotování grafenu s koncentrací nosičů náboje až  $\sim 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  [34].

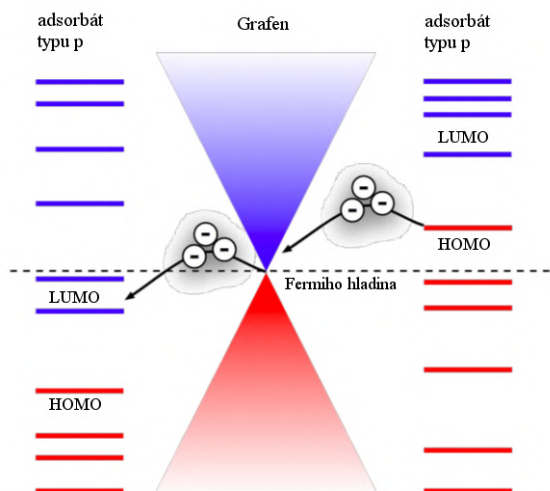
## 6.2. Dotování grafenu adsorbáty

Dalším ze způsobů, jak upravit elektrické vlastnosti grafenu, je dotování způsobené částicemi adsorbovanými na povrchu grafenové vrstvy nebo výměnou atomů uhlíku s příměsovými atomy přímo ve struktuře grafenu [35]. Uhlíkové atomy lze nahradit např. atomy bóru nebo dusíku, kdy dochází k pozitivnímu, resp. negativnímu dotování grafenové vrstvy [36, 37]. Tento typ dotování ovšem vede ke snížení vodivosti grafenových vrstev, jelikož na těchto vnesených atomech dochází k rozptylu nosičů náboje [37].

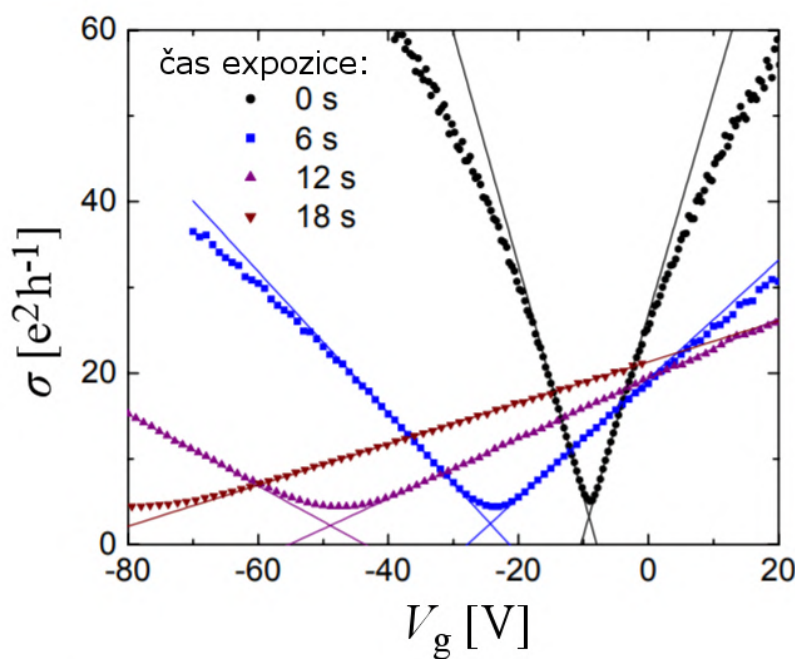
Dotování způsobené adsorbáty na povrchu grafenu je realizováno dvěma způsoby, a to buď přímou výměnou náboje mezi adsorbátem a povrchem grafenu nebo elektrochemicky. Míru a druh dotování v případě přímé výměny náboje určuje relativní pozice Fermiho hladiny grafenové vrstvy, nejvyššího obsazeného orbitalu a nejnižšího neobsazeného orbitalu adsorbované částice, zkráceně HOMO, resp. LUMO [35]. V případě, že LUMO odpovídá menší energii než Fermiho hladina grafenu, dochází k pozitivnímu dotování grafenu. Pokud HOMO odpovídá vyšší energii než Fermiho hladina grafenu, dochází k negativnímu dotování grafenu, viz obrázek 6.3.

K elektrochemickému dotování dochází, pokud se adsorbovaná částice podílí na redoxní reakci, v níž grafen hraje roli elektrody. Míra a typ dotování je určena vzájemnou polohou elektrochemického redoxního potenciálu  $E_{\text{red}}$  a Fermiho hladiny grafenu. Pokud elektrochemický potenciál odpovídá větší, resp. menší energii než Fermiho hladina, dochází k dotování grafenu elektrony resp. děrami dokud nenastane rovnováha. Elektrochemické dotování může být zodpovědné za hysterezní efekty v grafenu [35, 38, 39]. Efekt elektrochemického dotování grafenové vrstvy pomocí atomů draslíku můžeme pozorovat v grafu 6.4.

Vzhledem ke skutečnosti, že částice adsorbované na povrchu grafenu mají zásadní vliv na jeho elektrické vlastnosti, jedním z potenciálních využití grafenu jsou elektrochemické senzory či biosenzory [41].



Obrázek 6.3: Schematické znázornění mechanismu dotování grafenu zprostředkovaného přímou výměnou náboje s částicemi adsorbovanými na povrchu. V případě, že se LUMO nachází pod Fermiho hladinou grafenu, nastává pozitivní dotování grafenu. K negativnímu dotování grafenu dojde, pokud se HOMO nachází nad Fermiho hladinou grafenu. Převzato z [35].



Obrázek 6.4: Graf vodivosti grafenu jako funkce hradlového napětí při různé míře vystavení draslíkových atomů. Jsou zde zaznačeny závislosti pro různou dobu expozice draslíkem při naprašování ve vakuové komoře. S větší koncentrací atomů draslíku klesá pohyblivost nosičů náboje. Převzato z [40].

## 6.3. Dotování elektromagnetickým zářením

Grafen lze dotovat také vzdáleně užitím elektromagnetického záření. K dotování lze použít záření z viditelného, UV, či RTG spektra [42, 43, 44, 45]. Jedná se o nedestruktivní, dokonce reverzibilní proces, po kterém grafenové vrstvy zůstávají dotovány v ultravakuo- vých podmínkách (UHV) v řádu hodin až dní [43, 44, 45]. Na rozdíl od elektrochemického dotování nemá vliv na mobilitu nosičů náboje grafenu [44].

Jsou známy dva mechanismy dotování grafenu elektromagnetickým zářením. Prvním je přímý přenos náboje z izolační vrstvy nacházející se pod grafenovou vrstvou [46]. Druhým je zachycení náboje na strukturních defektech v izolační vrstvě, na které je umístěna vrstva grafenu. Tyto strukturní defekty vystupují jako pasti nosičů náboje s povahou donoru ( $N_D$ ), resp. akceptoru ( $N_A$ ). Osvitem lze docílit fotoexcitace neboli vypuštění elektronu ( $N_D \rightarrow N_D^+ + e^-$ ) [42, 43, 46], resp. ionizace – zachycení díry ( $N_D + h^+ \rightarrow N_D^+$ ).

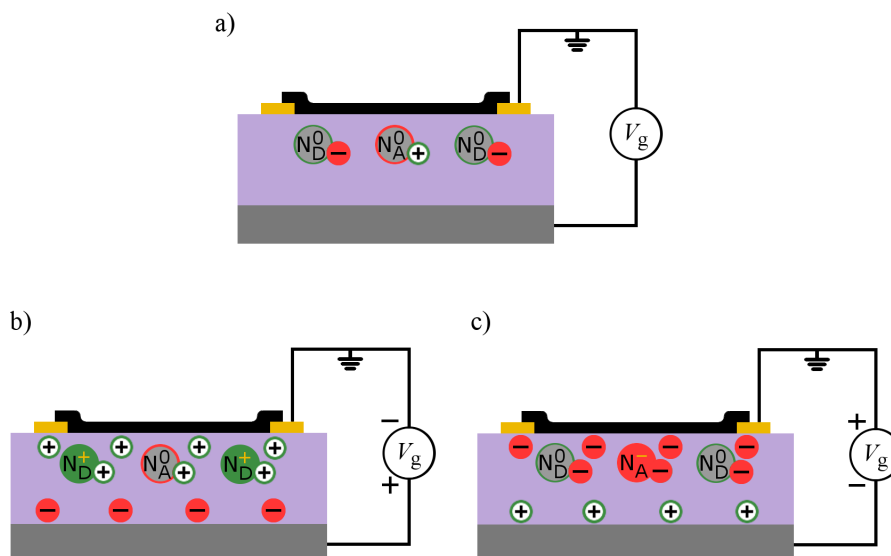
Pokud akceptorový defekt zachytí elektron, vystupuje jako lokální záporný náboj. V případě, že excituje elektron nebo zachytí díru, stane se neutrálním. Donorový efekt pak se zachyceným elektronem vystupuje jako neutrální. Pokud donor emituje elektron resp. zachytí díru, chová se jako lokální kladný náboj.

$\text{SiO}_2$  může obsahovat defekty, zpravidla kyslíkové vakance, které se nejčastěji vyskytují v hloubce 4–8 nm od povrchu. Tyto defekty mají povahu donoru, tedy při zachycení díry se stávají kladně nabitými. Procházka et al. ve své práci [45] ukázali, že v případě izolační vrstvy  $\text{SiO}_2$  se na dotování podílí především díry zachycené na defektech. To je dáno skutečností, že se díry v tomto materiálu pohybují značně pomaleji než elektrony. Pravděpodobnost zachycení díry je pak zhruba o dva řády vyšší než jak tomu je u elektronu.

Míru dotování můžeme ladit volbou hradlového napětí při osvitě elektromagnetickým zářením, viz obrázek 6.5. Pokud na hradlo přiložíme kladné napětí, rovnováha mezi fotoexcitací a ionizací je narušena. Vlivem napětí se elektrony přesunou do oblasti rozhraní  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  a díry se začnou hromadit na rozhraní grafen/ $\text{SiO}_2$ . Zvýšená koncentrace děr, resp. snížená koncentrace elektronů v okolí donorových defektů společně s nízkou pravděpodobností zachycení elektronu má za následek rychlejší akumulaci kladného náboje na rozhraní grafen/ $\text{SiO}_2$ . Analogicky k elektrostatickému efektu v kap. 6.1, akumulovaný kladný náboj pak vyvolá záporné dotování grafenu, které přetrvá dlouhou dobu i po ukončení osvitě. To je podmíněno nízkou pravděpodobností neutralizace defektu zachycením elektronu společně se skutečností, že vrstva  $\text{SiO}_2$  vzhledem ke svému širokému zakázanému pásu znemožňuje difuzi dalších elektronů do tohoto rozhraní. V případě, že během osvitě přiložíme na hradlo napětí záporné, je situace opačná. V blízkosti rozhraní grafen/ $\text{SiO}_2$  se začnou hromadit elektrony, které mohou být polapeny na donorových ( $N_D^+ + e^- \rightarrow N_D$ ), resp. akceptorových defektech ( $N_A^0 + e^- \rightarrow N_A^-$ ), které se stanou neutrální, resp. záporně nabitě, což má za následek kladné dotování grafenu.

## 6.4. Dotování elektrony

Dotování grafenu lze také realizovat, pokud jej vystavíme elektronovému svazku. Podobně jako dotování elektromagnetickým zářením je tento způsob založen na zachycení nosičů náboje na strukturních defektech ve vrstvě dielektrika, jež leží pod grafenovou vrstvou.



Obrázek 6.5: Schematické znázornění dotování grafenu fotoexcitací resp. ionizací defektů v izolační vrstvě SiO<sub>2</sub>. Na obrázku a) je vyobrazen rovnovážný stav před přiložením hradlového napětí a expozicí grafenu zářením. Obrázek b) představuje stav při ozařování a přiložení kladného napětí na hradlo. Díry jsou koncentrovány v blízkosti grafenu, zatímco elektrony jsou nahromaděny v blízkosti hradla. Defekty se stávají neutrální resp. kladně nabitě, jelikož vlivem záření přišly o své elektrony, jež se přesunou k hradlu. Grafen je tedy dotován záporně. Na obrázku c) je zobrazena stejná situace, ovšem s opačnou polaritou hradlového napětí. V tomto případě jsou elektrony nahromaděny na rozhraní v blízkosti grafenu, zatímco díry odcestují směrem k hradlu. Zvýšená koncentrace elektronů má za důsledek zvýšení pravděpodobnosti jejich zachycení na defektech, které se stanou neutrální, resp. záporně nabitě. Tento stav způsobí kladné dotování grafenu.

Stará et al. ve svém článku [47] ukazují, že na GFETu s pasivační vrstvou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lze pomocí nízkoenergetického elektronového svazku s vhodnými parametry realizovat dotování grafenu. Vhodnými parametry svazku jsou myšleny energie elektronů a proud svazku. Volbou těchto parametrů lze dosáhnout libovolné úrovně a rychlosti kladného či záporného dotování grafenu.

Pasivační vrstva Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je na grafen nanese na z několika důvodů. Kromě ochrany grafenu před možnou kontaminací adsorbenty způsobuje zpomalení primárních elektronů a může fungovat jako ochrana před poškozením grafenu elektronovým svazkem. Elektrony při průchodu touto vrstvou mohou vytvářet páry elektron–díra, což sníží jejich kinetickou energii na méně než 10 eV [48]. Elektrony poté mohou projít do SiO<sub>2</sub>.

Ukázalo se, že hradlové napětí má v případě svazku nízkoenergiových elektronů kromě efektu popsaného v předchozí kap. 6.3 ještě další funkci. Elektrony potřebují energii alespoň 18 eV, aby došlo k tvorbě párů elektron–díra v izolační vrstvě SiO<sub>2</sub> [49]. Vhodnou volbou napětí na hradle lze elektrony urychlit tak, aby došlo k tvorbě párů elektron–díra i v případě, že primární elektrony svazku dostatečnou energii k projevu tohoto jevu původně nedisponovaly. Proto musí existovat prahové hradlové napětí  $V_T$ , které představuje hranici, kdy jsou primární elektrony tímto napětím urychleny do té míry, že je umožněn vznik těchto párů. V práci Staré et al. [47] je ukázáno, že toto prahové hradlové napětí

#### 6.4. DOTOVÁNÍ ELEKTRONY

pro GFET tranzistory s pasivační vrstvou  $\text{Al}_2\text{O}_3$  závisí na volbě parametrů el. svazku, ovšem vždy dosahuje kladných hodnot.

## 7. Zprostředkování měření

K aplikaci hradlového napětí a měření odporu grafenové vrstvy jsme použili zdroj Keysight 2912B. Jedná se o přístroj, jenž lze použít jako stejnosměrný zdroj napětí, resp. proudu, k produkci lineárních smyček, pulsů či libovolných křivek závislosti napětí resp. proudu nebo jako multimetr. Tento přístroj disponuje dvěma oddělenými kanály, tedy jeden lze použít k přiložení hradlového napětí, druhý k měření odporu grafenové vrstvy. Přístroj lze ovládat prostřednictvím předního panelu nebo vzdáleně přes ethernetový kabel pomocí jazyka SCPI.

### 7.1. Program k ovládání zdroje Keysight 2912B

Jelikož v této práci bylo zapotřebí i časových měření, vyvstala nutnost rychlé a přesné změny hradlového napětí a zápisu dat na zdroji Keysight, což by se jen velmi obtížně realizovalo manuálně skrze přední panel přístroje. Proto byl vyvinut program v Pythonu 3.6, který zajišťuje jak ovládání přístroje Keysight, tak i sběr naměřených dat.

Přístroj lze ovládat pomocí Standardního jazyka k ovládání programovatelných přístrojů (SCPI). Příkazy jsou ve formě textových řetězců, které představují odkaz na funkce či parametry v rámci jednotlivých subsystémů přístroje, kterými lze spustit dané funkce, nařídit změnu parametrů, resp. dotázat se na jejich aktuální stav. Tyto textové řetězce je třeba zakódovat do binárního jazyka a odeslat do přístroje. Samotná komunikace s přístrojem přes ethernetový kabel byla zajištěna pomocí knihovny socket.

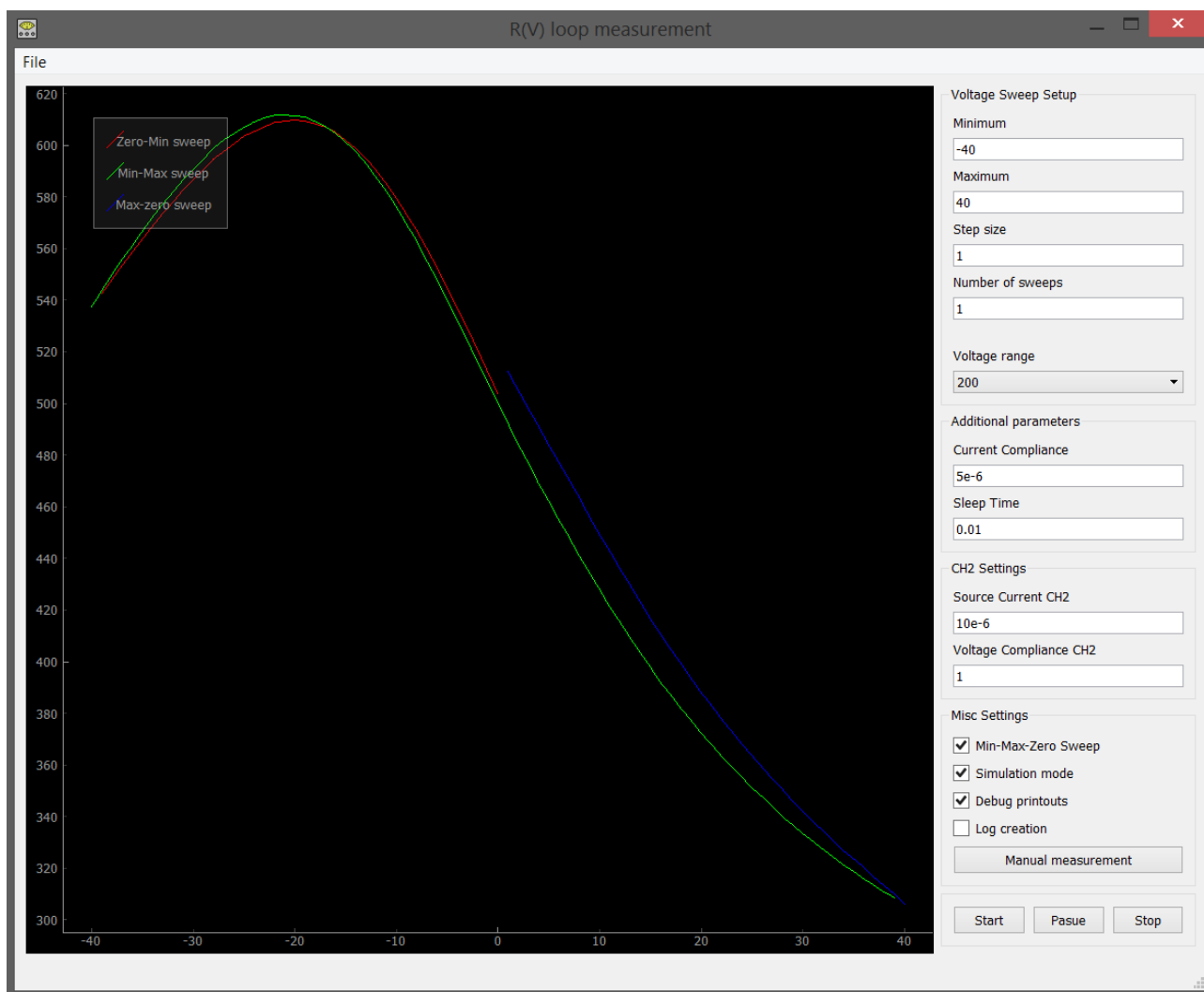
Jednotlivé funkce a parametry přístroje jsou v našem programu definovány jako objekty, které obsahují proměnné s textovým řetězcem představujícím SCPI příkaz, datový typ, rozmezí povolených hodnot apod. Dále jim přísluší metody getter a setter, které zakódují a odešlou odpovídající SCPI příkaz, v případě dotazu navíc dekodují odpověď přístroje a vrátí danou hodnotu v definovaném datovém typu.

Přístroj lze ovládat pomocí grafického uživatelského rozhraní (GUI), které je vytvořeno využitím knihovny PyQT 5. GUI je zobrazeno na obrázku 7.1. Uživatel zde může snadno definovat smyčky hradlového napětí pro měření závislosti odporu grafenové vrstvy na hradlovém napětí, resp. spouštět časové měření závislosti odporu a měnit další parametry jako maximální povolené hodnoty proudu apod. Výsledky měření jsou v reálném čase zakreslovány do grafu v rámci GUI. Tyto grafy jsou vytvořeny pomocí knihovny pyqtgraph, což je knihovna určená pro efektivní vykreslování grafů z hlediska výpočetní, resp. paměťové náročnosti. Součástí je také automatická tvorba souborů ve formátu csv, do kterých program zapisuje veškeré naměřené parametry pro každý bod měření. Tyto soubory mohou sloužit k načtení a práci s daty v jiných programech nebo jako nástroj k dokumentaci neočekávaného chování, resp. závad.

### 7.2. Použitá aparatura

K měření jsme využili komoru určenou k rentgenové fotoelektronové spektroskopii (XPS) v rámci UHV komplexu v Laboratoři nanocharakterizace CEITEC. Jedná se o UHV komoru, která disponuje RTG a elektronovým zdrojem k provádění XPS měření. Elektronový zdroj, Flood Gun FG-100 vyráběný společností SPECS, sestává z jednoduchého žhaveného wolframového vlákna, nedisponuje žádnou optikou k usměrňování el. svazku. Je primárně

## 7.2. POUŽITÁ APARATURA

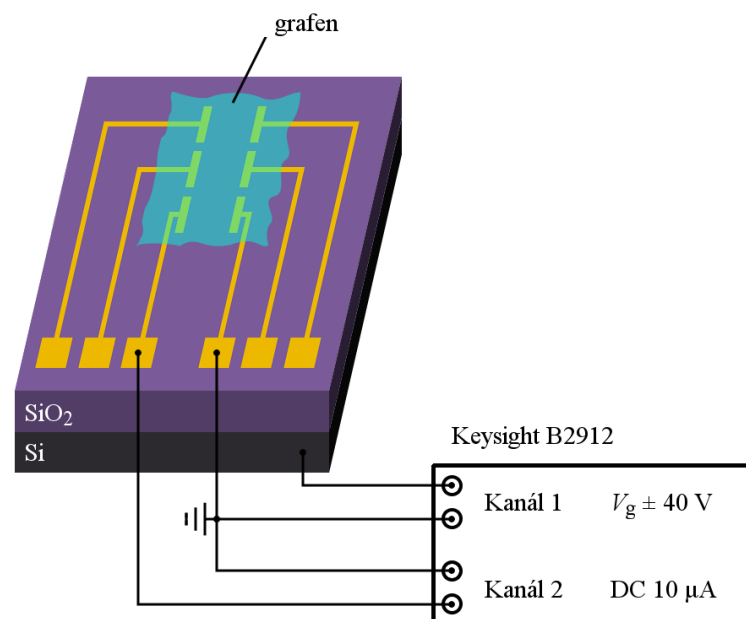


Obrázek 7.1: Snímek uživatelského rozhraní k ovládání zdroje Keysight 2912B. Uživatel si zde může definovat parametry a typ měření.

určen ke kompenzaci nabíjení nevodivých vzorků při XPS experimentech, v této práci byl však využit k expozici a dotování grafenových vrstev. Umožňuje vytvářet nefokusovaný elektronový svazek o proudu v rozmezí 0–5  $\mu\text{A}$  s energií z intervalu 0 – 100 eV.

Elektrické propojení mezi zdrojem/multimetrem a vzorkem v XPS komoře je realizováno konektorem, který vyvádí kontakty stolku, resp. držáku vzorku ven z aparatury. Konektor má celkem pět kontaktů, jeden slouží jako kontakt k hradlu, druhý vede na uzemnění, další dva lze použít k žíhání vzorku. Obvod k měření odporu grafenové vrstvy je uskutečněn přes další konektor se dvěma piny. Jeden zajišťuje vodivé propojení vzorku, druhý vede na uzemnění. Schéma zapojení je zaznačeno na obrázku 7.2.



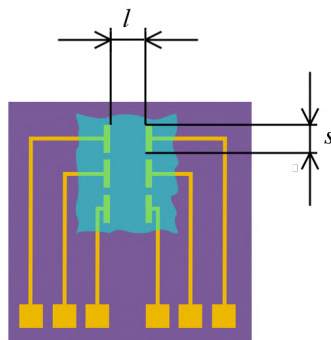


Obrázek 7.2: Schéma zapojení obvodu k měření odporu grafenové vrstvy. Kanál 1 zdroje Keysight B2912 nastavuje hradlové napětí mezi grafenovou a Si vrstvou substrátu. Kanál 2 pak produkuje konstantní stejnosměrný proud 10  $\mu\text{A}$  protékající přes grafenovou vrstvu a z naměřeného napětí určí odpor.



## 8. Příprava GFET tranzistoru

Pro přípravu GFET tranzistoru jsme použili Si substráty s nativní vrstvou oxidu  $\text{SiO}_2$  o tloušťce 280 nm s předem připravenými Au/Ti kontakty, jak ukazuje obrázek 8.1. Volba takového substrátu má dvojí důvod. Nativní vrstva oxidu slouží jako izolační vrstva a zároveň jako způsob lokalizace grafenových vrstev. Dochází na ní totiž k interferenci, díky čemuž lze grafen snadno opticky lokalizovat.



Obrázek 8.1: Schéma předem připravených Au/Ti kontaktů na substrátech  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  použitých k výrobě GFET tranzistorů. Elektrody jsou o šířce  $s$  a vzájemné vzdálenosti  $l$ .

K určení pohyblivosti nosičů náboje potřebujeme vyjádřit vodivost grafenové vrstvy. Měřicí obvod si lze představit, tak jak ukazuje schéma na obrázku 8.2, zdroj Keysight B2912 měří celkový odpor, k němuž přispívají odpory kontaktů  $R_{k1}$ ,  $R_{k2}$  a odpor grafenové vrstvy  $R_G$ . Rozměry Au/Ti elektrod jsou důležité, vymezují oblast grafenu, ve které dochází k pohybu nosičů náboje. Vodivost  $\sigma$  můžeme vyjádřit jako převrácenou hodnotu rezistivity  $\rho$  grafenové vrstvy, jež je dána rovnicí:

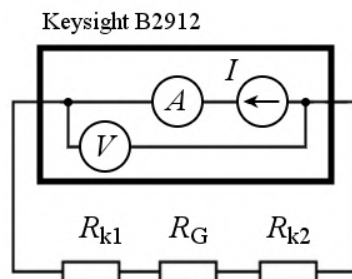
$$\rho = R_G \frac{l}{s}, \quad (8.1)$$

kde  $s$  a  $l$  jsou šířka elektrod, resp. jejich vzájemná vzdálenost, poměr šířky a vzdálenosti elektrod je v našem případě volen 4 : 1,  $R_G$  je odpor grafenové vrstvy ohraničené těmito elektrodami. Pohyblivost nosičů náboje pak vyjádříme pomocí vztahu 4.3. Předpokládá se, že odpor kontaktů  $R_{k1}$  a  $R_{k2}$  je stejný, k měřené závislosti rezistivity na hradlovém napětí je pouze přičtena konstanta a tvar závislosti se tak nezmění. V takovém případě odpor kontaktů pak nemá vliv na výpočet pohyblivosti nosičů náboje, jež se určuje ze směrnice přímky prokládané naměřenými daty.

### 8.1. Příprava kontaktů elektronovou litografií

Jedná se o výrobní metodu popsanou v kap. 5.2. Jako rezist bylo v našem případě použito PMMA – polymethylmetakrylát. Jedná se o pozitivní rezist, tzn. že při vyvolání rezistu jsou odleptány ty oblasti, které byly osvětleny el. svazkem. PMMA bylo na vzorek nanášeno rotačním nanášením. Poté byl vzorek s vrstvou PMMA žíhán při teplotě 180 °C po dobu 2 minut, aby došlo k vytvrzení rezistu. Takto připravený vzorek byl poté vložen do el. mikroskopu k osvětlení oblastí, kde mají být vytvořeny kontakty. Odstranění oblastí po

## 8.2. VÝROBA GRAFENU A PŘENOS NA SUBSTRÁT



Obrázek 8.2: Schéma zapojení měřicího obvodu k určení vodivosti grafenu  $\sigma$  měřením celkového odporu daného odporem kontaktů  $R_{k1}$ ,  $R_{k2}$  a odporem grafenové vrstvy  $R_G$ .

expozici el. svazkem bylo realizováno v roztoku methylišobutylketonu a isopropylalkoholu (MIBK:IPA).

Po vyvolání je vzorek přenesen do UHV komory, kde se realizovalo naprašování vodičových vrstev. Nejprve byla naprášena tenká vrstva Ti, která slouží k posílení adheze Au vrstvy, jež je následně naprášena. Posledním krokem je tzv. lift-off. Ten je proveden ponořením vzorku do acetonu, který odleptá PMMA společně s nechtěnými oblastmi vodivé vrstvy.

## 8.2. Výroba grafenu a přenos na substrát

Grafen byl vyroben pomocí CVD reaktoru v laboratoři na Fakultě strojíního inženýrství. K výrobě byla použita měděná fólie o tloušťce 25 nm, která sloužila jako substrát a zároveň katalyzátor růstu. Měděná fólie byla nejprve žíhána za teploty 1040 °C v toku vodíku odpovídajícímu 4 sccm za tlaku 10 Pa, proces žíhání trval 75 min. Tento krok byl realizován k odstranění nečistot, jež by mohly mít negativní dopad na růst a vlastnosti vytvořeného grafenu. Po žíhání byl do komory přidán tok metanu o 10 sccm sloužícího jako prekurzor k růstu grafenu, tlak v této fázi byl volen 100 Pa. Růst grafenu za těchto podmínek je velmi rychlý, již po 30 s depozice je na povrchu mědi vytvořena souvislá vrstva grafenu. Poté se měděná fólie nechá pomalu chladnout na pokojovou teplotu. Grafenová vrstva se po depozici vyskytuje na obou stranách měděné fólie, proto je jedna strana mědi pokryta vrstvou PMMA a nekrytý grafen je poté odstraněn leptáním v kyslíkové plasmě.

Na vzorky s předem připravenými kontakty jsme poté přenesli grafenové vrstvy využitím bublinkové metody popsané v kap. 3.3.2. Bylo použito vodného roztoku NaOH o koncentraci 1 mol dl<sup>-1</sup> připraveného rozpuštěním 4 g v 100 ml destilované vody. Měděná fólie s grafenem krytým vrstvou PMMA je nastříhána na tenké proužky, přičemž vrstva PMMA je naříznuta skalpelem, tak aby po oddělení PMMA/grafenu od mědi vznikly menší čtverce vhodné k přenosu na cílový substrát. Takto připravená měděná fólie je pak zapojena jako katoda, anodu tvoří čistá měděná fólie. Při elektrolýze bylo na elektrody přiloženo napětí 3 V, elektrolytem protéká proud cca 0,2 A. PMMA/grafen je pak od mědi oddělen vodíkovými bublinkami vznikajícími při elektrolýze mezi mědí a grafenem. Vrstvy PMMA/grafen pak byly přeneseny na SiO<sub>2</sub>/Si substráty s předpřipravenými Au/Ti kontakty, vrstva PMMA byla odstraněna v acetonu.

Vzorek s grafenem jsme poté umístili na speciální paletku pro použití v UHV komoře, která umožňuje manipulaci se vzorkem v UHV komoře a zároveň zajišťuje propojení s kontakty na stolku, ve kterém je vzorek upevněn. Vodivé spojení mezi konektory na

paletce a grafenem bylo zajištěno mikrodráty bodově svařenými s konektory paletky a stříbrnou pastou nanesenou na vývod ze zlatých elektrod na  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  vzorku.

### 8.3. Depozice krycí vrstvy

V případě měření GFET s krycí vrstvou  $\text{Al}_2\text{O}_3$  byly vzorky vloženy do přístroje k napařování tenkých vrstev Cambridge Nanotech Fiji 200. Poté byl vzorek žíhán po dobu 90 minut při teplotě  $150^\circ\text{C}$ . Takto se docílilo odstranění nečistot adsorbovaných na povrch vzorku při výrobě a manipulaci mimo UHV. Po žíhání byla spuštěna depozice, která probíhala za teploty  $150^\circ\text{C}$  a tlaku 80 Pa. Jako prekurzor byla použita směs TMA (trimethylaluminium) –  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  a  $\text{H}_2\text{O}$ , depozice probíhala v atmosféře argonu. K vytvoření vrstvy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o tloušťce 15 nm bylo použito 250 cyklů depozice/čištění, kdy jeden cyklus trval 20 s.



## 9. Výsledky měření

V experimentální části této práce jsme využili vzorek s grafenem překrytý pasivační vrstvou  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o tloušťce 15 nm. Jak bylo popsáno v kap. 6.4, tato vrstva slouží jako ochrana grafenu před adsorbenty, které jej mohou dotovat a pozměnit jeho vlastnosti. Zároveň slouží jako ochrana grafenu před poškozením el. svazkem, jelikož elektrony jsou v této vrstvě zpomaleny. Dalo by se říci, že slouží jako jistý stabilizátor – nekrytý grafen se chová více proměnlivě a je náchylnější k poškození.

Bylo prováděno několik typů měření. Prvním typem je měření odporu grafenové vrstvy v závislosti na hradlovém napětí bez ozařování el. svazkem. Hradlové napětí bylo nastavováno v rozsahu  $\pm 40$  V a to tak, že na počátku se vždy nastavilo nulové napětí, které pak bylo snižováno, dokud se nedosáhlo minimální hodnoty ( $0 \rightarrow -40$  V). Poté bylo napětí navyšováno do maximální hodnoty ( $-40 \rightarrow +40$  V), ze které se následně navrátilo zpět na nulovou hodnotu ( $+40 \rightarrow 0$  V). Tento způsob nastavování napětí byl zvolen, abychom mohli pozorovat případnou hysterezi rezistivity grafenu, ale také z ochranných důvodů, jelikož takto se lze vyhnout velkým skokům při nastavování napětí, které by mohly způsobit poškození vzorku. Kombinací všech tří měřených intervalů pak získáme smyčku, která vypovídá o stavu grafenu. Můžeme ji použít k určení pohyblivosti nosičů náboje způsobem popsaným v kap. 4.2 nebo k určení úrovně dotování dané polohou maxima odporu. Průběh této stavové smyčky můžeme pozorovat v obrázku 9.1; smyčka je zde zaznačena červeně, plná čára odpovídá části smyčky při nastavování hradlového napětí v kladném smyslu, čerchovaná čára odpovídá části smyčky při nastavování hradlového napětí v záporném smyslu. Můžeme pozorovat, že obě tyto závislosti jsou navzájem mírně posunuté, jedná se ovšem jednoznačně o pozitivní typ dotování grafenu. Tento typ dotování může být způsoben molekulami vody adsorbovanými na povrchu grafenu.

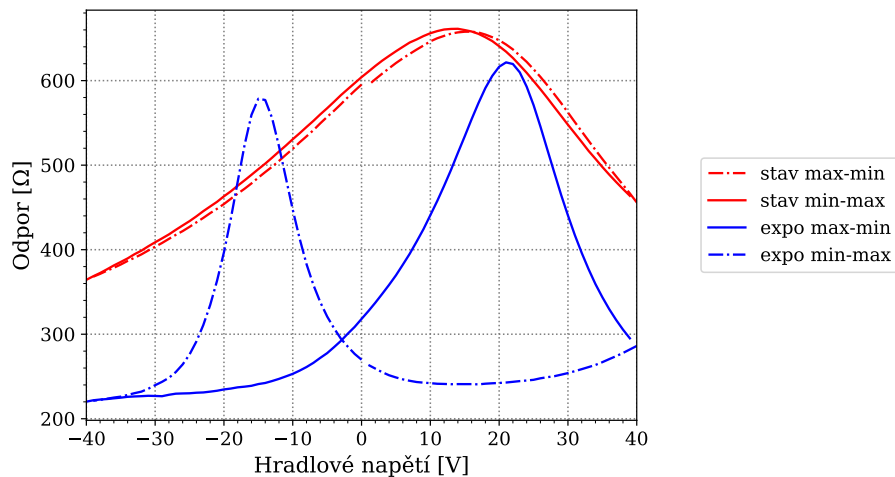
Dalším typem měření je měření odporu grafenové vrstvy v závislosti na hradlovém napětí během ozařování el. svazkem. U tohoto měření bylo opět využito stejného způsobu nastavování hradlového napětí. Výstupem tohoto měření je závislost, kterou lze označit jako expoziční smyčku. Charakter této křivky je podobný stavové smyčce, opět je to monotónně rostoucí funkce, při určitém hradlovém napětí funkce nabude maxima, poté je monotónně klesající. Ovšem, jakákoliv případná podobnost se stavovou smyčkou je zavádějící, protože expoziční smyčka popisuje dynamický jev. Výška a šířka píku, stejně tak jako jeho poloha, závisí na parametrech svazku a rychlosti, s jakou je měněno hradlové napětí. V každém bodě měření dochází osvitom k dotování grafenové vrstvy, úroveň tohoto dotování pak závisí na momentálním hradlovém napětí a době, během které na tomto hradlovém napětí setrvává. Menší rychlost změny napětí má za výsledek užší a výraznější pík, jelikož úroveň dotování grafenu je pro každý bod větší. Na rozdíl od stavové smyčky maximum odporu zde tedy nepředstavuje stav vyrovnaní Fermiho meze na úroveň Diracova bodu, ale rezonanční maximum odporu v rámci kontinuální změny dotování grafenu vlivem svazku a proměnlivého hradlového napětí, kdy dojde ke změně z pozitivního na negativní dotování a naopak. Nejvíce patrným rozdílem je ovšem výrazná hystereze, kterou expoziční smyčka v porovnání se stavovou smyčkou vykazuje. Jak kladnému, tak zápornému směru růstu hradlového napětí odpovídá odlišný rezonanční pík, jenž se kromě rozdílné polohy s ohledem na hradlové napětí liší také ve výšce a tvaru. Jistá hystereze byla pozorována v práci Staré et. al. [47], ovšem zdaleka ne v takovém rozsahu, který jsme zaznamenali při našich měřeních, což může být dáno rozdílností měřeného systému a použité aparatury. Charakter tohoto jevu bude dále zkoumán v následující kapitole. Jaký

## 9.1. MOBILITA NOSIČŮ NÁBOJE

mechanismus však způsobuje takto výraznou hysterezi je nejasné, k potvrzení a hlubšímu pochopení daného jevu budou zapotřebí další měření.

Z pozice maxima a sklonu křivky expoziční smyčky nelze určit míru dotování grafenu, resp. pohyblivost. Místo toho vypovídá o typu dotování, kterého lze dosáhnout při dané volbě parametrů svazku, hradlového napětí a doby osvitu.

V obrázku 9.1 je modrou barvou zaznačena expoziční smyčka měřená při osvitu el. svazkem o energii 80 eV a proudu 500 nA s prodlevou změny hradlového napětí o 1 s. V porovnání se stavovou smyčkou má tato závislost ostřejší průběh a velkou hysterezi, pro každý směr má rezonanční pík velmi rozdílnou polohu na ose hradlového napětí.



Obrázek 9.1: Graf závislosti odporu grafenové vrstvy na hradlovém napětí. Vynesené závislosti odpovídají měření stavové smyčky (znázorněna červeně) a expoziční smyčky při osvitu el. svazkem o energii 80 eV a proudu 500 nA s prodlevou změny hradlového napětí o 1 s.

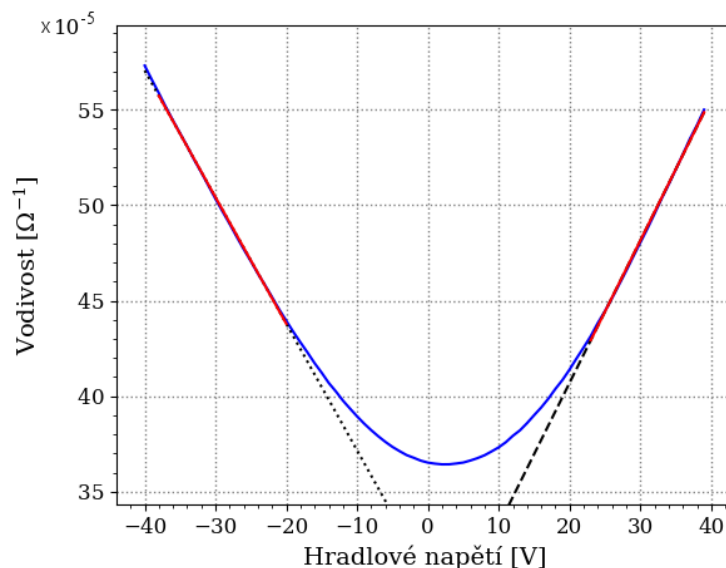
Kromě měření stavových a expozičních smyček jsme také prováděli časová měření odporu během osvitu el. svazkem za konstantního hradlového napětí. V určitém čase byl spuštěn elektronový svazek, jemuž byl vzorek vystaven po danou dobu. Změna odporu v tomto časovém rozmezí pak přímo vypovídá o rychlosti dotování během osvitu el. svazkem a může být využita k určení míry maximálního dosažitelného dotování a času potřebnému k jejímu dosažení v rámci daných parametrů svazku a hradlového napětí.

## 9.1. Mobilita nosičů náboje

Pohyblivost nosičů náboje určíme ze stavových smyček, nejprve je ale třeba převést tuto funkci na závislost vodivosti na hradlovém napětí tak, jak je popsáno v kap. 8. Závislost vodivosti na hradlovém napětí, viz. rovnice 4.3 je za ideálních podmínek lineární. Pokud tuto závislost proložíme přímkou tak, jak je ukázáno na obrázku 9.2, poté můžeme vyjádřit pohyblivost nosičů náboje pomocí směrnice této přímky. Proložením klesající, resp. rostoucí části můžeme vyjádřit pohyblivost děr, resp. elektronů v grafenu.

Hodnoty pohyblivosti byly počítány jako průměr pro všechny naměřené stavové smyčky. Jelikož v grafenová vrstva byla během měření různým způsobem dotována, docházelo k posuvu minima vodivosti, což mělo vliv na způsob prokládání přímkami a tedy i na výsledné hodnoty pohyblivosti. Aby byl tento jev omezen, přímky byly prokládány pouze na





Obrázek 9.2: Graf závislosti vodivosti grafenové vrstvy na hradlovém napětí. Černou tečkovanou, resp. čárkovanou čarou je zobrazena lineární funkce prokládaná na závislost vodivosti pro určení pohyblivosti děr, resp. elektronů v grafenové vrstvě. Červenou čarou je znázorněn interval, na kterém byly regresní přímky prokládány.

určitému intervalu závislosti vodivosti. Tímto způsobem jsme určili pohyblivost elektronů  $690 \pm 190 \text{ cm V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , a pohyblivost děr  $650 \pm 160 \text{ cm V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  v grafenové vrstvě GFET tranzistoru.

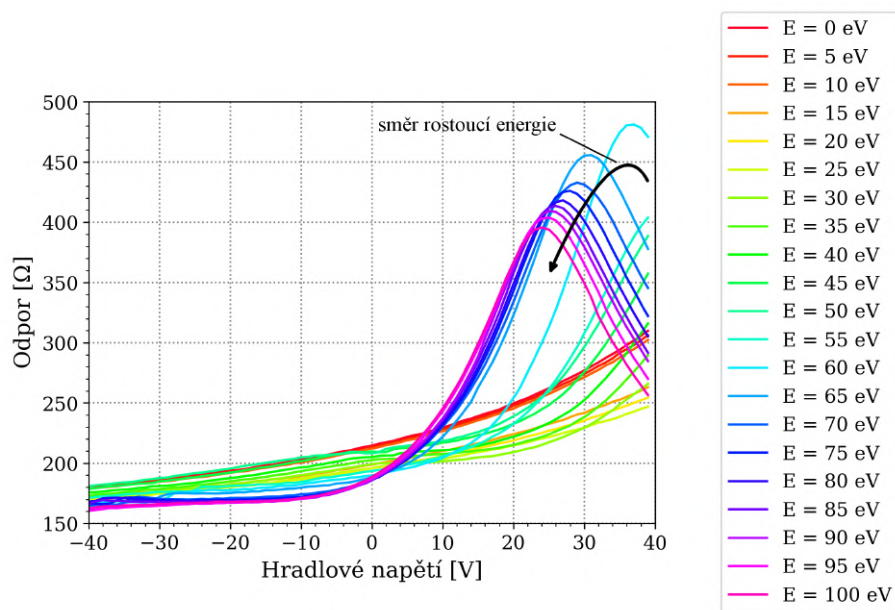
Naměřené hodnoty pohyblivosti jsou řádově stokrát menší, než jakých lze u čistého monokrystalického grafenu dosáhnout. V naší práci jsme pro zhotovení GFET tranzistorů používali polykrystalické vrstvy grafenu vyrobené pomocí metody CVD, pro které jsou tyto hodnoty odpovídající. Na hranicích zrn dochází k rozptylu nosičů náboje, což má za následek snížení jejich pohyblivosti. Povrch grafenu byl v této konfiguraci navíc pokryt pasivační vrstvou, která dále pohyblivost nosičů náboje v grafenu snižuje.

## 9.2. Vliv energie elektronového svazku

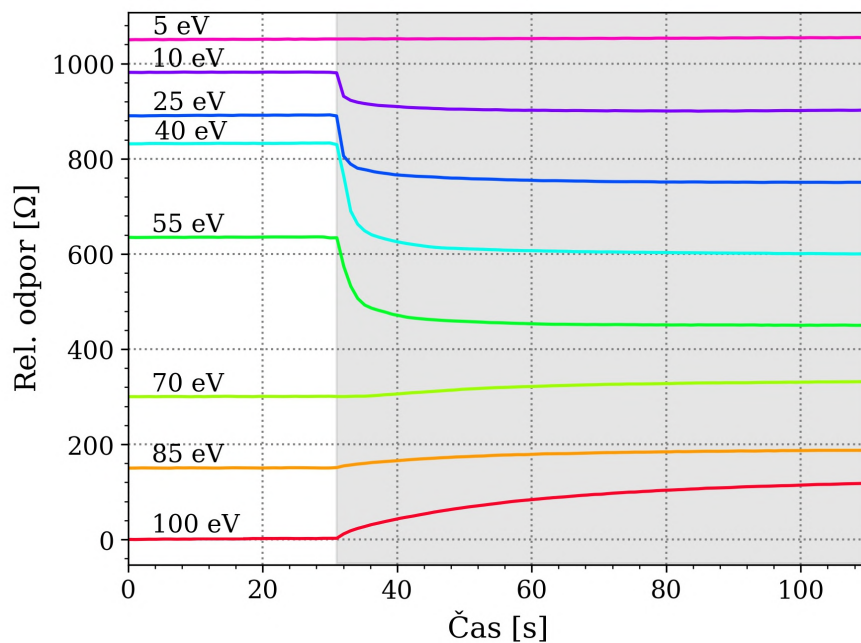
Nejprve jsme prozkoumali vliv energie elektronového svazku na vlastnosti grafenu. Na obrázku 9.3 jsou zobrazeny expoziční smyčky měřené při osvětlení svazkem o proudu 260 nA a různých energiích. S rostoucí energií svazku se rezonanční píky posouvají v kladném směru osy hradlového napětí, avšak pro energie od  $\sim 30 \text{ eV}$  se směr posuvu rezonančních píků obrátí. Nicméně velikost a tvar těchto píků nelze pozorovat, dokud není dosaženo energie 60 eV, jelikož jsou mimo rozsah nastavitelného napětí. Od této energie a výše se velikost rezonančních píků zmenšuje, pravděpodobně vlivem zvyšujícího se dotování grafenu.

Na obrázku 9.4 jsou zaznačeny časové závislosti dotování při osvětlení svazkem o proudu 260 nA a různých energiích svazku. Bylo vždy voleno hradlové napětí 0 V, svazek byl vždy spuštěn v čase 30 s. Pro energie z rozsahu 70–100 eV je grafen dotován opačně, než je tomu pro energie z intervalu 10–55 eV. Při energii 5 eV k dotování již nedochází, neboť elektrony svazku pravděpodobně nemají dostatečnou energii k tomu, aby se dostaly přes povrchovou pasivační vrstvu.

## 9.2. VLIV ENERGIE ELEKTRONOVÉHO SVAZKU



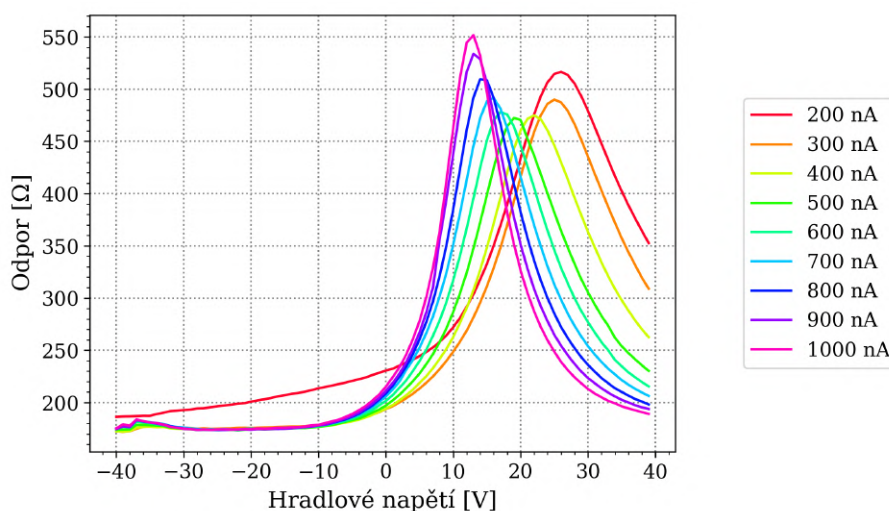
Obrázek 9.3: Expoziční smyčky měřené při osvitu elektronovým svazkem o proudu 260 nA a energii volené z intervalu 0–100 eV. Pro přehlednost je zde zanesena pouze část smyčky pro kladný směr nastavování hradlového napětí.



Obrázek 9.4: Časový průběh odporu grafenové vrstvy při osvitu elektronovým svazkem o proudu 260 nA a energii volené z intervalu 0–100 eV. Hradlové napětí bylo voleno vždy 0 V. Vykreslené závislosti jsou posunuté v ose odporu z důvodu přehlednosti grafu. Šedý obdélník v grafu vyznačuje časovou oblast, během které byl vzorek vystaven elektronovému svazku.

### 9.3. Vliv proudu elektronového svazku

Dále byly provedeny měření k určení vlivu proudu elektronového svazku na dotování grafenové vrstvy. Na obrázku 9.5 je zaznačena expoziční smyčka měřená při osvitu elektronovým svazkem o energii 80 eV a proudu voleném z rozmezí 200–1000 nA. S rostoucím proudem svazku jsou rezonanční píky větší, užší a posouvají se blíže k nulové hodnotě hradlového napětí. To odpovídá zvyšování rychlosti dotování s růstem proudu el. svazku – pro každý bod měření je dosaženo větší míry dotování, tedy rezonanční pík se zužuje a narůstá. Výjimku tvoří závislosti pro 200 eV a 300 eV, jejichž píky dosahují vyšších hodnot. To je pravděpodobně projev počátečního dotování grafenu, je zde vliv ozařování z předchozích měření. Pro další hodnoty se popsáný efekt při růstu proudu el. svazku stabilizuje.



Obrázek 9.5: Expoziční smyčky měřené při osvitu elektronovým svazkem o energii 80 eV a proudu voleného z intervalu 200–1000 nA.

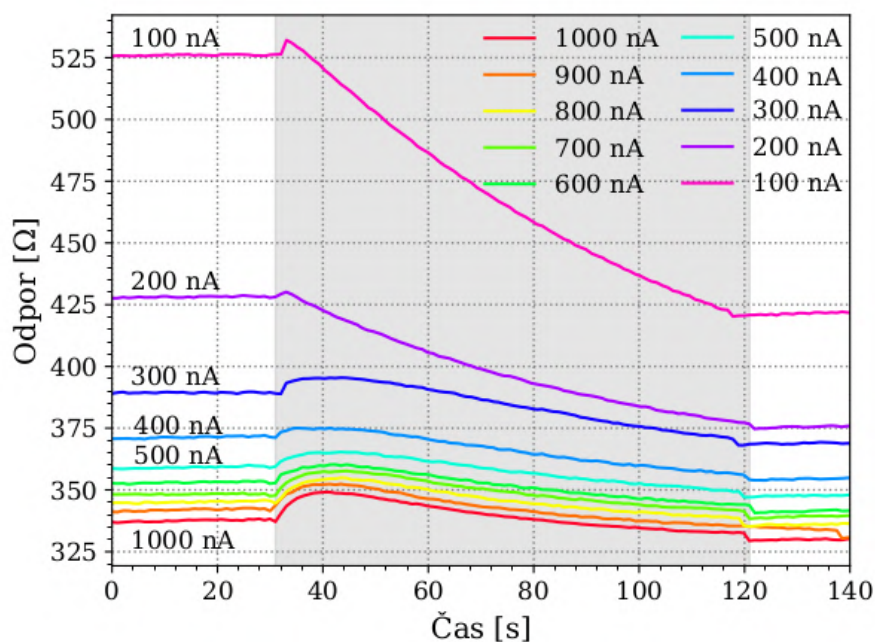
#### 9.3.1. Vliv počátečního dotování

V rámci měření vlivu dotování je velmi důležité připravit pokaždé stejné počáteční dotování grafenu. Pokud se tak neučiní, naměřená data poté zpravidla vypovídají o poněkud jiném efektu, než který byl primárně zkoumán.

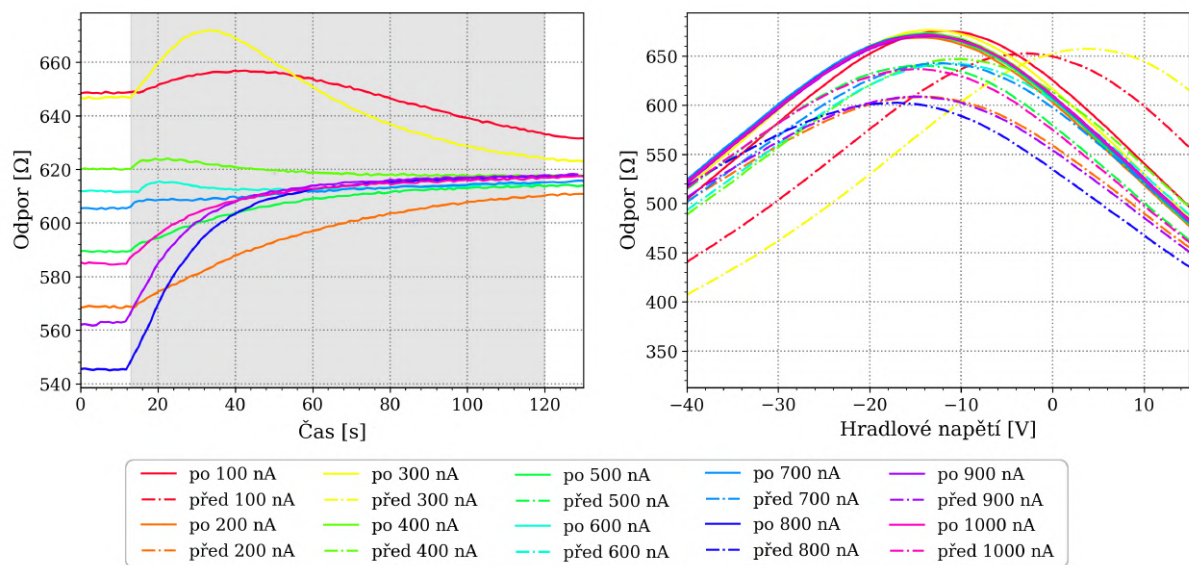
Na obrázku 9.6 je ukázána časová závislost odporu grafenové vrstvy při osvitu elektronovým svazkem o energii 80 eV a proudu voleného z intervalu 100–1000 nA. Na první pohled je patrné, že rychlost dotování s rostoucím proudem svazku klesá, což je v rozporu s obrázkem 9.5 a s modelem dotování popsaným v kapitole 6.4. Vysvětlení spočívá ve skutečnosti, že v rámci tohoto měření nebylo realizováno stejné počáteční dotování mezi jednotlivými měřeními pro dané hodnoty proudu svazku. První byla měřena závislost pro proud svazku 100 nA, která vykazuje nejrychlejší pokles odporu a tedy i nejrychlejší průběh dotování. S každým dalším měření dochází pokaždé k zvýšení míry dotování grafenu. Rychlost tohoto dotování postupně klesá, jelikož se pro dané parametry blíží své maximální úrovni.

### 9.3. VLIV PROUDU ELEKTRONOVÉHO SVAZKU

K hlubšímu prozkoumání tohoto rozporu bylo provedeno měření vlivu proudu elektronového svazku, kdy jsme se pokusili nastavit pokaždé stejné dotování na počátku dílčích měření. Nejprve byla změřena stavová smyčka před dotováním svazkem o daných parametrech, poté byla změřena časová závislost dotování při osvitu svazkem, při osvitu bylo voleno nulové hradlové napětí. Následně byla změřena stavová smyčka po dotování. Nakonec bylo provedena expoziční smyčka při osvitu vzorku s parametry svazku 60 eV a 100 nA, interval mezi změnami hradlového napětí byl 0,5 s. Během osvitu grafenu bylo opět voleno nulové hradlové napětí. Měřením expoziční smyčky a následným zastavením expozice svazkem v určitém bodě lze dosáhnout pokaždé téměř stejné úrovně dotování. Ke stejné úrovni dotování však nedošlo, viz pravý graf na obrázku 9.7. Tuto nekonzistenci lze přisoudit nevhodně zvoleným parametrům při měření expoziční smyčky – nízký proud svazku a relativně rychlá změna hradlového napětí, což odpovídá pomalejšímu dotování grafenu. Ovšem zarážející je skutečnost, že přes rozdílné dotování na počátku došlo po osvitu svazkem pokaždé ke stejnému dotování pro všechny hodnoty proudu svazku. To přičítáme skutečnosti, že vzhledem k relativně dlouhé době osvitu došlo k maximální hodnotě dotování pro dané parametry. Časový průběh zobrazený v levém grafu na obrázku 9.7 toto potvrzuje, jelikož závislosti pro všechny měřené hodnoty proudu svazku se blíží jediné hodnotě.



Obrázek 9.6: Časový průběh odporu grafenové vrstvy na čase při osvitu elektronovým svazkem o energii 80 eV a proudu voleného z intervalu 100–1000 nA. Vykreslené závislosti jsou posunuté v ose odporu z důvodu přehlednosti grafu. Šedý obdélník v grafu vyznačuje časovou oblast, během které byl vzorek vystaven elektronovému svazku.

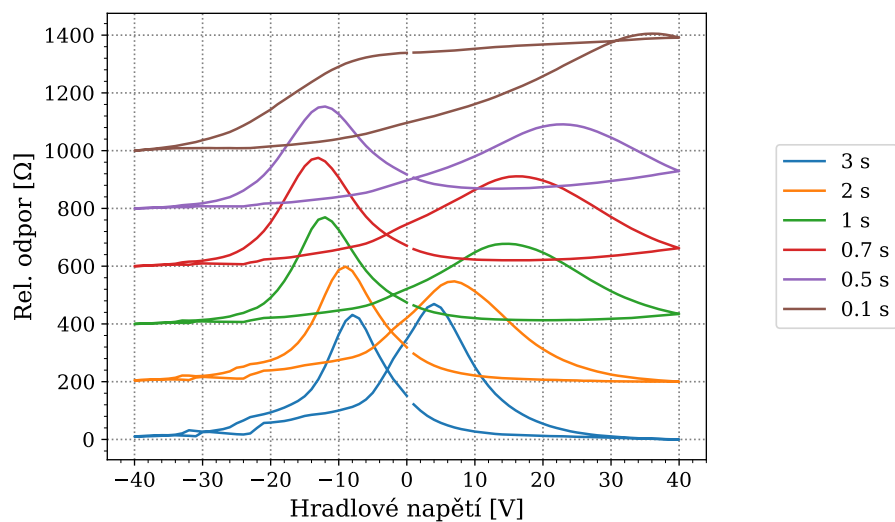


Obrázek 9.7: Grafy ilustrující závislost procesu dotování grafenu na proudu svazku. Hodnoty proudu svazku byly voleny z rozmezí 100–1000 nA, energie svazku byla během měření vždy 80 eV. Mezi jednotlivými měřeními byl grafen dotován pomocí expoziční smyčky s využitím parametrů svazku 60 eV a 100 nA tak, aby bylo zaručeno stejné počáteční dotování před každým dílčím cyklem měření. Levý graf znázorňuje časový průběh odporu při dotování, šedý obdélník v grafu vyznačuje časový interval, během kterého byl grafen osvětlen elektronovým svazkem. V pravém grafu lze vidět stavové smyčky měřené před dotováním, které jsou značeny čárkovanou čarou a stavové smyčky měřené po dotování grafenu, jež jsou značeny plnou čarou.



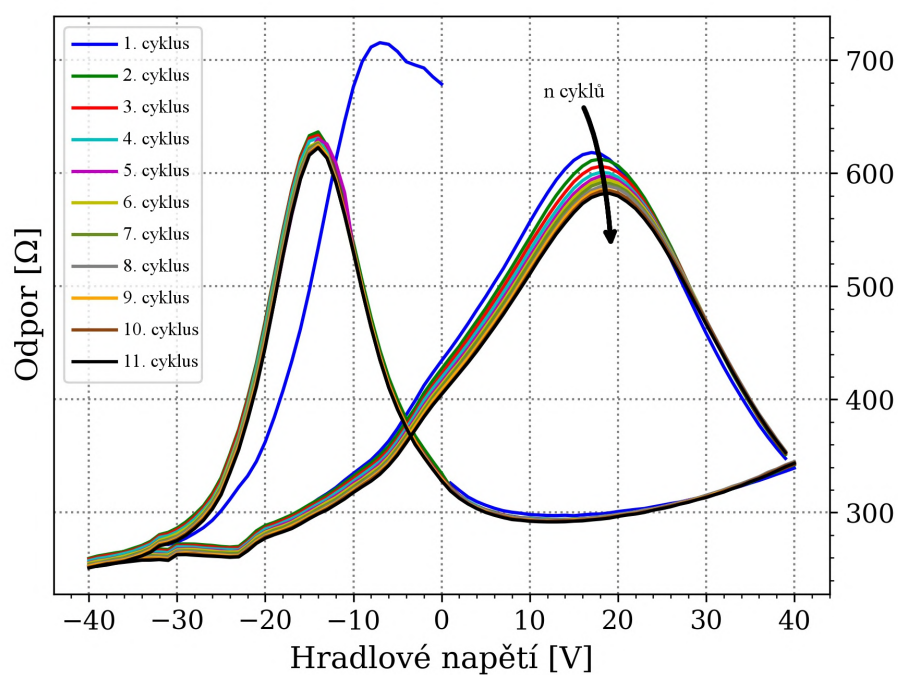
## 9.4. Hystereze

K prozkoumání hysterezního charakteru jsme provedli sérii měření expozičních smyček pro různé rychlosti změny hradlového napětí. Rychlost změny hradlového napětí, resp. časový interval mezi jednotlivými iteracemi byl volen z rozmezí 0,1–3 s. Porovnání těchto závislostí můžeme vidět na obrázku 9.8. Potvrzuje se, že s rostoucí rychlostí změny hradlového napětí jsou píky rezonančních maxim nižší a širší. Lze pozorovat, že změna charakteru těchto píků není stejná pro změnu hradlového napětí v kladném, resp. záporném směru, jelikož pravý pík odpovídající kladnému směru se mění výrazněji než levý, zápornému směru odpovídající pík. Z toho lze usoudit, že v kladném směru nastavování hradlového napětí je dotování patrně rychlejší než ve směru opačném. Je možné, že se jedná o projev nerovnováhy, která nastane při změně směru nastavování hradlového napětí vlivem rozdílné pohyblivosti děr a elektronů ve vrstvě  $\text{SiO}_2$  GFET tranzistoru. Výjimkou je smyčka odpovídající nejkratšímu intervalu mezi změnami hradlového napětí, 0,1 s. Změna hradlového napětí je v tomto případě příliš rychlá a expoziční smyčka se tak deformuje, až má odlišný charakter.



Obrázek 9.8: Expoziční křivky měřené při osvitě elektronovým svazkem o proudu 500 nA a energii 80 eV. Jednotlivé křivky odpovídají různým vzorkovací frekvencím, resp. časovému intervalu mezi jednotlivými iteracemi. Vykreslené závislosti jsou posunuté v ose odporu z důvodu přehlednosti grafu.

V dalším měření jsme zkoumali vliv velkého počtu cyklů průběh expoziční smyčky. Parametry svazku, stejně tak rychlost změny hradlového napětí zde byly vždy stejné, smyčka byla nepřetržitě měřena v cyklu. Průběh pak vidíme na obrázku 9.9. První, modře značený cyklus, zejména jeho oblast od 0 V do  $-40$  V, je od dalších cyklů velmi rozdílná. To je dáno tím, že grafen byl na počátku dotován v takové míře, jaké při daných parametrech svazku a rychlosti změny hradlového napětí pro tuto smyčku nelze dosáhnout. Křivka se ovšem v čase rychle stabilizuje a s rostoucím počtem cyklů se asymptoticky blíží rovnovážnému, stabilnímu stavu. Opět lze pozorovat, že pravý pík odpovídající růstu hradlového napětí vykazuje výraznější změny než levý pík, který je víceméně stabilní.



Obrázek 9.9: Graf závislosti odporu grafenové vrstvy na čase při osvitě elektronovým svazkem o proudu 500 nA a energii 80 eV. Jednotlivé křivky odpovídají smyčkám, jež byly měřeny bezprostředně za sebou v cyklu. Šipka naznačuje vývoj levého píku s rostoucím počtem cyklů. Vzorkovací interval pro toto měření byl zvolen 0,5 s.

## 9.5. Vliv hradlového napětí na dotování grafenu

Hodnota hradlového napětí má zásadní vliv na dotování grafenu při osvitu el. svazkem. Jak bylo popsáno v kapitole 6.4, vhodnou volbou hradlového napětí lze za daných parametrů svazku měnit typ a míru dotování. Typ dotování v závislosti na volbě hradlového napětí lze určit předem z expoziční křivky. Takto lze pomocí hradlového napětí zvolit typ dotování pro dané parametry svazku. Dále je třeba naměřit časový průběh odporu grafenové vrstvy k zjištění průběhu a rychlosti dotování, případně určení doby osvitu k dosažení maximálního dotování grafenové vrstvy v rámci daných parametrů svazku. Měřením stavové smyčky pak určíme míru dosaženého dotování.

Naměřené expoziční smyčky představují vlivem hystereze v podstatě dvě různé závislosti, jak pro kladný, tak i záporný směr nastavování hradlového napětí, jak můžeme vidět např. na obrázku 9.1. Proto bylo provedeno měření vlivu hradlového napětí na dotování grafenu pro kladné i záporné počáteční dotování grafenu zvlášť, abychom mohli určit, zda se i průběh dotování bude lišit v závislosti na polaritě počátečního stavu.

K posouzení vlivu hradlového napětí jsme opět využili cyklus měření: měření stavové křivky před dotováním, poté měření časového průběhu dotování během osvitu el. svazkem s určitými parametry a daném hradlovém napětí, dále měření stavové křivky po osvitu el. svazkem. Poslední krok cyklu opět představuje měření expoziční křivky, aby byl zaručen stejný počáteční stav dotování grafenu pro každý cyklus měření.

## 9.6. Záporné dotování

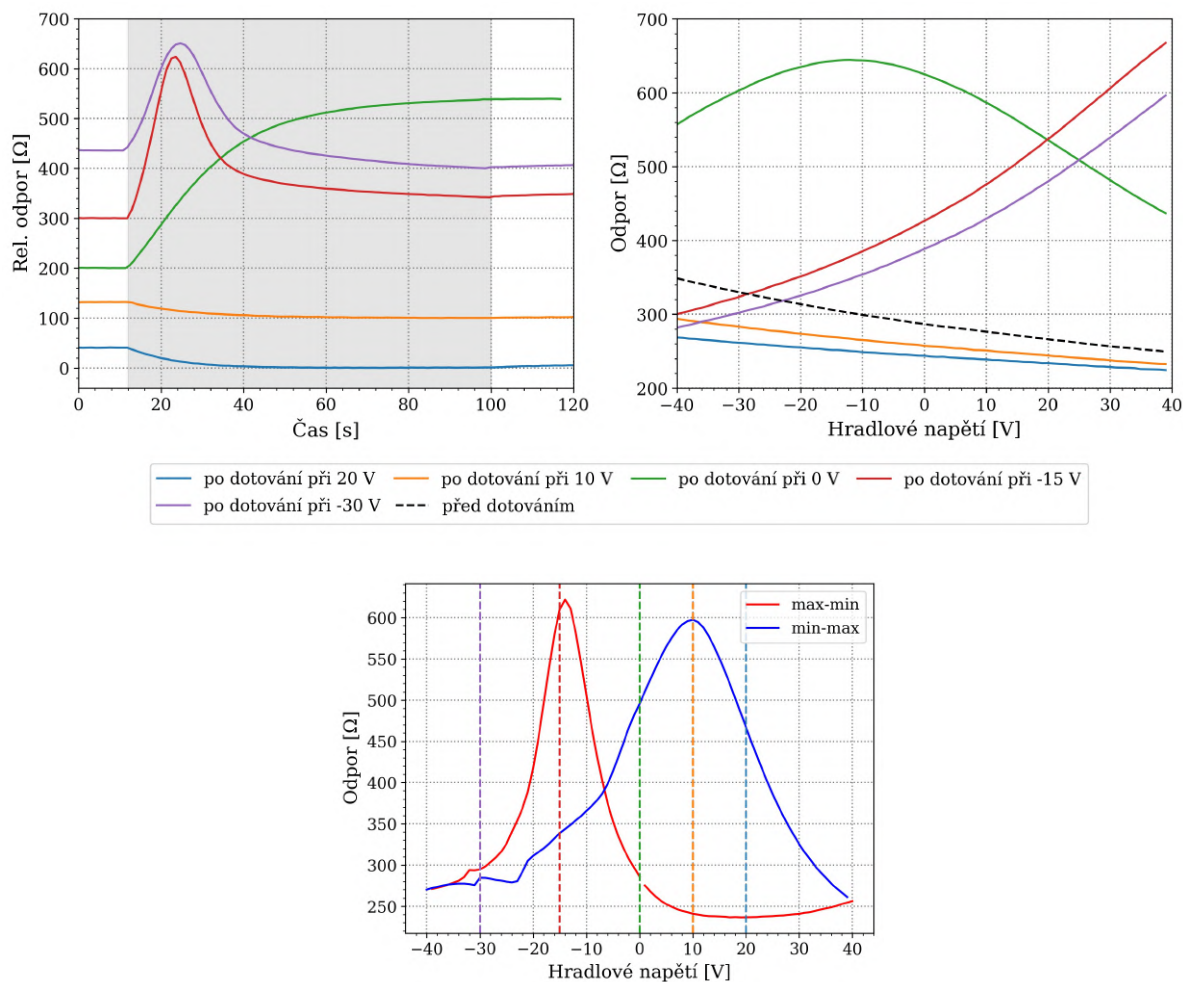
Nejprve jsme provedli měření vlivu hradlového napětí na dotování grafenu, jenž byl na počátku dotován záporně. Toho jsme dosáhli měřením dvou kompletních cyklů expoziční křivky předtím, než byl el. svazek vypnut.

Na obrázku 9.10 vidíme grafy ukazující průběh dotování grafenu pro hradlová napětí  $-30$ ,  $-15$ ,  $0$ ,  $10$ , a  $20$  V. Levý graf představuje časovou závislost procesu dotování, pravý graf ukazuje stavové smyčky po dotování grafenu a spodní pak obsahuje expoziční smyčku s vyznačenými hodnotami hradlového napětí použitého při dotování grafenu. Počáteční stav, je zaznačen v pravém grafu černou čárkovanou čarou. Grafen je tedy na počátku vždy silně negativně dotován. Pro napětí  $10$  V a  $20$  V je dotování grafenu změněno z kladného na záporné. V časovém průběhu odporu v levém grafu můžeme pro daná hradlová napětí pozorovat maxima odporu. To odpovídá posuvu píku maxima odporu stavové křivky v kladném směru, přičemž maximum odporu časové závislosti odpovídá momentu, kdy stavový pík překročil dané hradlové napětí. Pro hradlová napětí  $-30$ ,  $-15$  a  $0$  V je grafen dotován záporně, viz tabulka 9.1.

poč. dotování	$-30$ V	$-15$ V	$0$ V	$10$ V	$30$ V
n	p	p	n	n	n
p	p	p	n	n	n

Tabulka 9.1: Tabulka vypovídající o druhu dotování grafenu vyvolaném osvitom elektronovým svazkem o energii  $80$  eV a proudu  $500$  nA při různých hodnotách hradlového napětí.



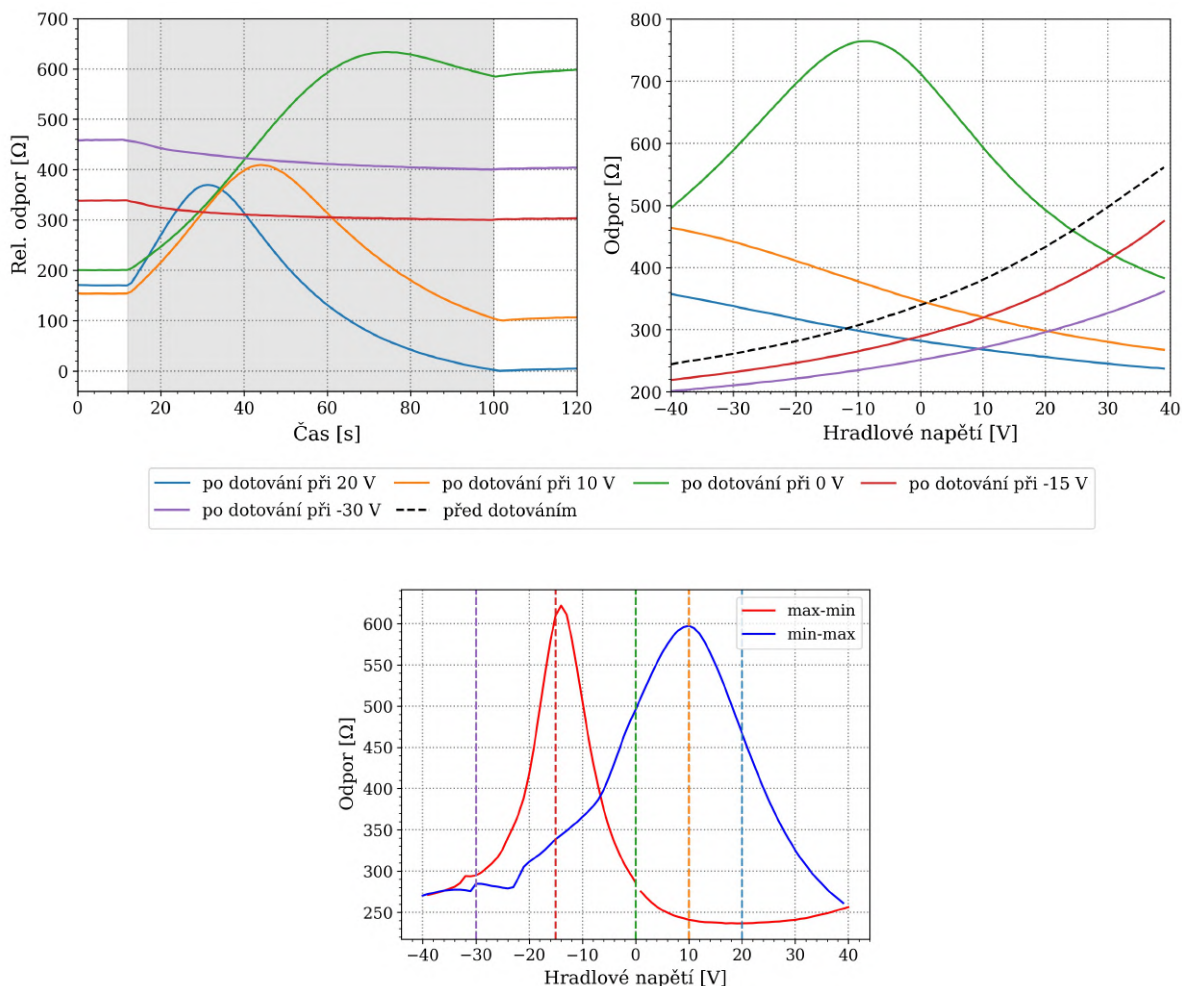


Obrázek 9.10: Grafy ilustrující závislost procesu dotování grafenu na hradlovém napětí. Vlevo je graf časové závislosti odporu grafenu při osvitě elektronovým svazkem o energii 80 eV a proudu 500 nA. Šedý obdélník v grafu vyznačuje časovou oblast, během které byl vzorek vystaven elektronovému svazku. Vykreslené závislosti jsou posunuté v ose odporu z důvodu přehlednosti grafu. Vpravo je poté stavová smyčka měřená po osvitě elektronovým svazkem při aplikaci hradlového napětí  $-30$ ,  $-15$ ,  $0$ ,  $10$ , a  $20$  V. Dole je zobrazena expoziční smyčka k určení typu dotování pro daná hradlová napětí. Tato napětí jsou zaznačena čárkovanými čarami v barvách, jež odpovídají volbě barev v obou předchozích grafech.

## 9.6. ZÁPORNÉ DOTOVÁNÍ

### 9.6.1. Kladné dotování

Dále bylo realizováno měření pro vliv hradlového napětí na dotování grafenu, jenž byl na počátku dotován kladně. Toto měření bylo prováděno podobně jako měření pro grafen, jenž byl na počátku dotován záporně, lišilo se pouze v nastavení počátečního dotování pomocí expoziční křivky. Tuto křivku jsme přerušili při dosažení nulového hradlového napětí poté, co se hradlové napětí opět zvyšovalo po dosažení maximální záporné hodnoty. Takto jsme dosáhli vždy stejného počátečního pozitivního dotování.



Obrázek 9.11: Grafy ilustrující závislost procesu dotování grafenu na hradlovém napětí. Vlevo je graf závislosti odporu grafenové vrstvy na čase při osvitě elektronovým svazkem o energii 80 eV a proudu 500 nA. Šedý obdélník v grafu vyznačuje časovou oblast, během které byl vzorek vystaven elektronovému svazku. Vykreslené závislosti jsou posunuté v ose odporu z důvodu přehlednosti grafu. Vpravo je poté graf závislosti odporu na hradlovém napětí představující stav grafenu po osvitě elektronovým svazkem. Dole je zobrazena expoziční smyčka k určení typu dotování pro daná hradlová napětí. Tato napětí jsou zaznačena čárkovanými čarami v barvách, jež odpovídají volbě barev v obou předchozích grafech.

Na obrázku 9.11 vidíme grafy ukazující průběh dotování grafenu pro hradlová napětí  $-30$ ,  $-15$ ,  $0$ ,  $10$ , a  $20$  V, kdy na počátku byl grafen dotován kladně. Situace je zde velmi po-

dobná jako při záporném dotování grafenu na počátku. I zde pro hradlová napětí 10, 20 V dochází ke kladnému dotování grafenu a pro napětí  $-30$ ,  $-15$  a  $0$  V dochází opět k zápornému dotování, viz tabulka 9.1. Pro tyto napětí vidíme v levém grafu časové závislosti dotování maxima, která odpovídají přechodu píku stavové smyčky přes dané hradlové napětí. Při porovnání s měřením při záporném počátečním dotování se stav dotování pro nulové napětí nezměnil, maximum odporu zůstává zhruba na 10 V.



## 10. Závěr

První kapitola ve zkratce shrnuje vlastnosti grafenu jako materiálu, jeho krystalografickou a pásovou strukturu. K objasnění elektrických vlastností byl použit Drudeho model, ze kterého byl odvozen vztah k výpočtu pohyblivosti nosičů náboje v grafenu. V další kapitole je proveden rozbor a hodnocení různých metod k přípravě grafenu. Ukazuje se, že velmi kvalitní, monokrystalický grafen lze vyrobit již použitím exfoliačních metod, ovšem za cenu velmi malé rozlohy těchto krystalů. Naproti tomu metoda CVD umožňuje vyrobit grafenové vrstvy o libovolné rozloze, jejichž kvalita a vlastnosti jsou ale horší, než u grafenu připraveném exfoliací. Dále jsou zde popsány metody přenosu grafenu připraveného na cílový substrát.

Poté je ve zkratce popsána stavba a princip fungování FET tranzistoru, jež lze vytvořit také pomocí grafenu. Grafenové FET tranzistory mají velký potenciál ve vysokofrekvenční elektronice díky své vysoké pohyblivosti nosičů náboje. Ovšem čistý grafen je nevhodný pro výrobu tranzistorů určených k tvorbě logických obvodů, které nelze přepnout do módu vypnuto vzhledem k nulové šířce zakázaného pásu grafenu. Grafenové tranzistory použité v této práci byly zhotoveny z důvodu měření transportních vlastností.

V další kapitole je popsána interakce elektronového svazku s materiálem a vysvětlen princip elektronové litografie jakožto metody užívané k výrobě nanostruktur.

Velká část této práce se zabývá dotováním grafenu vyvolaným zejména osvitem světelným a elektronovým svazkem. Ukazuje se, že tento typ dotování je způsoben strukturními defekty přítomnými v dielektrické vrstvě. Osvitem světelným, resp. elektronovým svazkem jsou tyto efekty ionizovány – získají charakter pasti nosičů náboje. V případě zachycení daného typu nosiče náboje se mohou stát kladně či záporně nabitě. Grafenová vrstva je pak vlivem kapacitní vazby dotována. Volbou parametrů svazku a hradlového napětí lze ladit míru a typ dotování.

Experimentální část má tento efekt prozkoumat. Proto byly zhotoveny grafenové polemi řízené tranzistory s využitím grafenu připraveného CVD metodou. K jejich výrobě byly použity substráty  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  s předpřipravenými Au/Ti kontakty vyrobenými pomocí elektronové litografie. Na tyto substráty byl pak přenesen grafen s využitím bublinkové metody. Povrch vzorku byl pokryt krycí vrstvou o tloušťce 15 nm, sloužící primárně jako ochrana grafenu před dotováním adsorbáty. Takto připravený vzorek byl připevněn na speciální paletku k uchycení vzorku v UHV komoře. Tato paletka také disponuje kontakty, které jsou přes manipulátor UHV komory vyvedeny ven. Vodivé propojení kontaktů a paletky bylo řešeno stříbrnou vodivou pastou. Transportní vlastnosti grafenových tranzistorů byly měřeny dvoubodově, experiment byl řízen pomocí GUI aplikace vytvořené využitím knihovny PyQt5 v Pythonu.

Byly provedeny měření k prozkoumání vlivu elektronového svazku na dotování grafenu. Z měření závislosti odporu grafenu na hradlovém napětí byla určena pohyblivost nosičů náboje, u elektronů dosahující  $690 \pm 190 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ , a pohyblivost děr  $650 \pm 160 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ . Dále byl měřen vliv energie a proudu elektronového svazku, na dotování grafenu. Z naměřených dat vyplývá, že rychlost dotování se s rostoucím proudem svazku zvětšuje. V závislosti na hradlovém napětí pak byl grafen dotován osvitом svazkem o konstantních parametrech. Ukazuje se, že grafen lze vhodnou volbou hradlového napětí, parametrů svazku a doby osvitu libovolně dotovat jak pozitivně, tak negativně.

Během měření expozičních smyček, resp. závislosti odporu grafenové vrstvy na hradlovém napětí za osvitu elektronovým svazkem, byl zjištěn výrazný hysterezní efekt, který v

tomto měřítku nebyl v předchozích pracích pozorován. Pro oba směry nastavování hradlového napětí se objevují dvě maxima odporu, odpovídající bodu, kdy dojde ke změně dotování grafenu z kladného na záporné a naopak. Tento efekt byl zkoumán za použití různých parametrů elektronového svazku, rychlosti změny hradlového napětí a počtů proměřených křivek v cyklu. Z naměřených dat vyplývá, že tvar, velikost a poloha píku odpovídající kladnému směru nastavování hradlového napětí souvisí s rychlostí dotování grafenu, zatímco pík odpovídající zápornému směru je víceméně stabilní. Čím je tato hystereze způsobena, ať už je to poruchou ve vzorku, prostředím, ve kterém bylo měření realizováno, či je skutečně projevem povahy měřeného systému, je nejasné. Jedná se nicméně o zajímavé zjištění, k dalšímu prozkoumání bude třeba provést další měření.

# Literatura

- [1] K. S. NOVOSELOV : Nobel lecture: Graphene: Materials in the Flatland. *Rev. of Mod. Phys.*, vol. **83**(3), 837-849, (2011). DOI: 10.1103/RevModPhys.83.837.
- [2] C. LEE , X. WEI , J. W. KYSAR et al.: Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, vol. **321**(5887), 385-388, (2008). DOI: 10.1126/science.1157996.
- [3] S.V. MOROZOV, K. S. NOVOSELOV, A. K. GEIM et al.: Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and its Bilayer. *Phys. Rev. Lett.*, vol. **100**, 016602, (2008). DOI: 10.1103/PhysRevLett.100.016602.
- [4] H. B. HEERSCHE, P. JARILLO-HERRERO, J. B. OOSTINGA et al.: Bipolar supercurrent in graphene. *Nature*, vol. **446**(7131), 56, (2007).
- [5] Graphene. (2014). [obrázek]. Dostupné z: <https://www.themanufacturer.com/wp-content/uploads/2014/08/Graphene.jpg> [citováno 6. 3. 2019].
- [6] A. H. CASTRO NETO, K. S. NOVOSELOV, A. K. GEIM et al.: The electronic properties of graphene. *Rev. of Mod. Phys.*, **81**, 109-162, (2009). DOI: 10.1103/RevModPhys.81.109.
- [7] A. J. LEGGETT, B. COISH t.a.: Lecture: Graphene, electronic band structure and dirac fermions [online]. Waterloo, Canada: University of Waterloo, 2010 [cit. 2019-04-05]. URL: <https://uwaterloo.ca/institute-for-quantum-computing/sites/ca.institute-for-quantum-computing/files/uploads/files/lecture-5.pdf>
- [8] J. FUCHS: Dirac fermions in graphene and analogues: magnetic field and topological properties. Paris, France, 2013. Habilitační práce.
- [9] Y. HERNANDES, V. NICOLOSI, M. LOTYA et. al.: High yield production of graphene by liquid phase exfoliation of graphite. *Nature Nanotech.*, vol. **3**, 563-568, (2008).
- [10] K. V. EMTSEV, A. BOSTWICK, T. SEYLLER et al.: Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide. *Nat. Mat.*, vol. **8**(3), 203-207, (2009). DOI: 10.1038/nmat2382.
- [11] X. LI, L. COLOMBO, R. S. RUOFF: Synthesis of Graphene Films on Copper Foils by Chemical Vapor Deposition. *Adv. Materials*, vol. **28**(29), 6247-6252, (2016). DOI: 10.1002/adma.201504760.
- [12] X. LI, W. CAI, R. S. RUOFF, et al.: Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. *Science*, vol. **324**(5932), 1312-1314, (2009). DOI: 10.1126/science.1171245.
- [13] Y. HAO, L. WANG, R. S. RUOFF, et al.: Oxygen-activated growth and bandgap tunability of large single-crystal bilayer graphene. *Nat. Nanotech.*, **11**(5), 426-431, (2016). DOI: Oxygen-activated growth and bandgap tunability of large single-crystal bilayer graphene

- [14] K. S. KIM, Y. ZHAO, B. H. HONG, et al.: Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nat. Letters*, vol. **457**(7230), 706-710, (2009). DOI: 10.1038/nature07719.
- [15] Y. HAO, M. S. BARATHI, L. WANG, et al.: The Role of Surface Oxygen in the Growth of Large Single-Crystal Graphene on Copper. *Science*, vol. **342**(6159), 720-723, (2013). DOI: 10.1126/science.1243879.
- [16] G. DEOKAR, J. AVILA, D. VIGNAUD, et al.: Towards high quality CVD graphene growth and transfer. *Carbon*, vol. **89**, 82-92, (2015). DOI: 10.1016/j.carbon.2015.03.017.
- [17] S. BAE, H. KIM, S. IJIMA, et al.: Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nat. Nanotech.*, vol. **5**(8), 574-578, (2010). DOI: 10.1038/nnano.2010.132.
- [18] L. GAO, W. REN, H. CHENG, et al.: Repeated growth and bubbling transfer of graphene with millimetre-size single-crystal grains using platinum. *Nat. Comms.*, **3**, 699, (2012). DOI: 10.1038/ncomms1702.
- [19] J. BARDEEN: Surface States and Rectification at a Metal Semi-Conductor Contact. *Phys. Reviews*, vol. **71**(10), 717-727, (1947). DOI: 10.1103/Phys-Rev.71.717
- [20] D. HALLIDAY, R. RESNICK, J. WALKER, P. DUB, M. ČERNÝ: *Fyzika, sv. 2. Druhé přeprac. vyd.* Brno: VUTIUM, 2013. ISBN: 978-80-214-4123-1
- [21] L. VICARELLI, M. S. VITIELLO, A. TREDICUCCI, et al.: Graphene field effect transistors as room-temperature Terahertz detectors. *Nat. Materials*, vol. **11**, 865-871, (2012). DOI: 10.1038/nmat3417.
- [22] S. H. LEE, M. CHOI, X. ZHANG, et al.: Switching terahertz waves with gate-controlled active graphene metamaterials. *Nat. Materials*, vol. **11**, 936-941, (2012). DOI: 10.1038/nmat3433.
- [23] A. GEIM, K. NOVOSELOV: The rise of graphene. *Nat. Materials*, vol. **6**(3), 183-191, (2007). DOI: 10.1038/nmat1849.
- [24] T. OHTA, A. BOSTWICK, E. ROTENBERG: Controlling the Electronic Structure of Bilayer Graphene. *Science*, vol. **313**(5789), 951-954, (2006). DOI: 10.1126/science.1130681.
- [25] F. VARCHON, R. FENG, L. MAGAUD, et. al.: Electronic structure of epitaxial graphene layers on SiC: effect of the substrate. *Phys. Rev. Lett.*, **99**(12), 126805, (2007). DOI: 10.1103/PhysRevLett.99.126805.
- [26] L. BREY, H. A. FERTIG: Electronic states of graphene nanoribbons studied with the Dirac equation. *Phys. Rev.*, vol. **73**(23), 235411, (2006). DOI: 10.1103/Phys-RevB.73.235411.
- [27] S. GILJE, S. HANG, R. B. KANER, et al.: A Chemical Route to Graphene for Device Applications. *Nano Letters*, vol. **7**(11), 3394-3398, (2007). DOI: 10.1021/nl0717715.



- [28] D.C. ELIAS, A. K. GEIM, K. S. NOVOSELOV, et al.: Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane. *Science*, vol. **323**(5914), 610-613, (2009). DOI: 10.1126/science.1167130.
- [29] L. de BROGLIE: Recherches sur la théorie des quanta. *Ann. Phys.*, vol. **10**(3), 22-128, (1925). DOI: 10.1051/anphys/192510030022.
- [30] R. F. EGERTON: Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM. New York, USA: Springer science + Business Media, Inc., 2005. ISBN-10: 0-387-25800-0. ISBN-13: 978-0387-25800-0.
- [31] P. J. GOODHEW, J. HUMPHREYS, R. BEANLAND: Electron Microscopy and Analysis. London, UK: Taylor & Francis, 2001. ISBN: 0-203-18425-4.
- [32] CH. KITTEL: Úvod do fyziky pevných látek. 5. vyd. Praha: Academia, 1985.
- [33] B. GUO, L. FANG, J. R. GONG, et al.: Graphene Doping: A Review. *Insciences J.*, vol. **1**(2), 80-89, (2011). DOI: 10.5640/insc.010280.
- [34] K. S. NOVOSELOV, A. K. GEIM, S. V. MOROZOV, et al.: Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, vol. **306**(5696), 666-669, (2004). DOI: 10.1126/science.1102896.
- [35] H. PINTO, A. MARKEVICH: Electronic and electrochemical doping of graphene by surface adsorbates. *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. **5**, 1842-1848, (2014). DOI: 10.3762/bjnano.5.195.
- [36] L. S. PANCHAKARLA, K. S. SUBRAHMANYAM, C. N. RAO, et al.: Synthesis, Structure, and Properties of Boron- and Nitrogen-Doped Graphene. *Adv. Materials*, vol. **21**(46), 4726-4730, (2009). DOI: 10.1002/adma.200901285.
- [37] D. WEI, Y. LIU, G. YU, et al.: Synthesis of N-Doped Graphene by Chemical Vapor Deposition and Its Electrical Properties. *Nano Letters*, vol. **9**(5), 1752-1758, (2009). DOI: 10.1021/nl803279t.
- [38] M. LAFKIOTI, B. KRAUSS, J. H. SMET, et al.: Graphene on a Hydrophobic Substrate: Doping Reduction and Hysteresis Suppression under Ambient Conditions. *Nano Letters*, vol. **10**, 1149-1153, (2010). DOI: 10.1021/nl903162a.
- [39] A. A. KAVERZIN, S. M. STRAWBRIDGE, D. W. HORSELL, et al.: Electrochemical doping of graphene with toluene. *Carbon*, vol. **49**, 3829-3834, (2011). DOI: 10.1016/j.carbon.2011.05.017.
- [40] J. H. CHEN, C. JANG, M. ISHIGAMI, et al.: Charged Impurity Scattering in Graphene. *Nat. Physics*, vol. **4**, 377-381, (2008). DOI: 10.1038/nphys935.
- [41] Y. SHAO, J. WANG, Y. LIN, et al.: Graphene Based Electrochemical Sensors and Biosensors: A Review. *Electroanalysis*, vol. **22**(10), 1027-1036, (2010). DOI: 10.1002/elan.200900571.

## LITERATURA

- [42] Y. D. KIM, M. BAE, Y. D. PARK, et al.: Focused-Laser-Enabled p–n Junctions in Graphene Field-Effect Transistors. *ACS Nano*, vol. **7**(7), 5850-5857, (2013). DOI: 10.1021/nn402354j.
- [43] P. HO, CH. CHEN, F. SHIH, et al.: Precisely Controlled Ultrastrong Photoinduced Doping at Graphene–Heterostructures Assisted by Trap-State-Mediated Charge Transfer. *Adv. Materials*, vol. **27**, 7809-7815, (2015). DOI: 10.1002/adma.201503592.
- [44] L. JU, J. VELASCO jr., F. WANG, et al.: Photoinduced doping in heterostructures of graphene and boron nitride. *Nature Nanotech.*, vol. **9**, 348-352, (2014). DOI: 10.1038/NNANO.2014.60.
- [45] P. PROCHÁZKA, J. ČECHAL, T. ŠIKOLA, et al.: X-ray induced electrostatic graphene doping via defect charging in gate dielectric. *Scientific Reports*, vol. **7**, 563, (2017). DOI: 10.1038/s41598-017-00673-z.
- [46] G. KONSTANTATOS, M. BADIOLI, F. H. L. KOPPENS, et al.: Hybrid graphene–quantum dot phototransistors with ultrahigh gain. *Nature Nanotech.*, vol. **7**, 363-368, (2012). DOI: 10.1038/NNANO.2012.60.
- [47] V. STARÁ, P. PROCHÁZKA, J. ČECHAL, et al.: Ambipolar remote graphene doping by low-energy electron beam irradiation. *Nanoscale Communication*, vol. **10**, 17520-17524, (2018). DOI: 10.1039/c8nr06483k.
- [48] C. LI, S. F. MAO, Z. J. DING, et al.: A Monte Carlo modeling on charging effect for structures with arbitrary geometries. *Jour. of Phys. D: Applied Phys.*, vol. **51**, 165301, (2018). DOI: 10.1088/1361-6463/aab2cf.
- [49] R. C. ALIG, S. BLOOM: Secondary-electron-escape probabilities. *Jour. of Appl. Phys.*, vol. **49**(6), 3476-3480, (1978). DOI: 10.1063/1.325257.

# 11. Seznam použitých zkratek a symbolů

AFM	Atomic Force Microscopy – Mikroskopie atomárních sil
AES	Auger Electron Spectroscopy – Spektroskopie Augerových elektronů
CVD	Chemical Vapor deposition – Chemická depozice z plynné fáze
EDX	Energy-Dispersive X-rays – Disperzní RTG spektroskopie
FET	Field Effect Transistor – Polem ovládaný tranzistor
GUI	Graphical User Interface – Grafické uživatelské rozhraní
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital – Nejvyšší obsazený orbital molekuly
IPA	Isopropylalkohol
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital – Nejnižší neobsazený orbital molekuly
MIBK	Methylisobutylketon
PDMS	Polydimethylsiloxan
PMMA	Polymethylmethakrylát
RTG	Roentgenovo záření
SEM	Scanning Electron Microscope – Rastrovací elektronový mikroskop
SCPI	Standard Commands for Programmable Instruments – standardní jazyk k ovládání programovatelných přístrojů
STM	Scanning Tunneling Microscope – Rastrovací tunelovací mikroskop
TMA	Trimethylaluminium
UHV	Ultra High Vacuum – Ultravakuum
UV	Ultrafialové záření
XPS	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie